

На правах рукописи

ДАЦКЕВИЧ

Оксана Андреевна

**Исследование структурированных палладиевых катализаторов,
осажденных на различные пористые подложки**

специальность 02.00.05 – электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Малев В. В.

Санкт-Петербург

– 2016 –

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1 Обзор литературы.....	7
1.1 Общие представления о топливных элементах	7
1.1.1 Определение, схема топливного элемента	7
1.1.2 Классификация топливных элементов и области их применения	8
1.1.3 Электрокатализаторы, используемые в топливных элементах, и возникающие проблемы	9
1.2 Электрокатализаторы на основе палладия	12
1.2.1 Исследования палладия на различных подложках. Влияние подложки на свойства электрокатализаторов	12
1.2.3 Каталитическая активность палладиевых катализаторов в реакции восстановления молекулярного кислорода воздуха	17
1.2.4 Каталитическая активность палладиевых катализаторов в реакциях окисления спиртов.....	20
1.2.4.а Каталитическое окисление метанола	20
1.2.4.б Каталитическое окисление этанола.....	24
1.2.5. Цель исследования и постановка его задач	29
Глава 2 Объекты и методы исследования Методика проведения эксперимента	32
2.1 Реактивы.....	32
2.2 Описание ячейки	32
2.3 Измерительная установка.....	33
2.4 Используемые методы	33
2.4.1 Циклическая вольтамперометрия.....	34
2.4.2 Электрохимическая импедансная спектроскопия	35
2.4.3 Метод вращающегося дискового электрода.....	37
2.4.4 Импульсный гальваностатический метод	37
2.4.5 Метод импульсной хроноамперометрии	38

2.4.6	Сканирующая электронная микроскопия.....	38
2.5	Приготовление рабочих электродов.....	39
2.5.1	Методика нанесения каталитического слоя E-ТЕК на дисковый стеклографитовый электрод.....	39
2.5.2	Процедура подготовки вращающегося дискового электрода для получения на нем подложек из различных углеродных материалов.....	40
2.5.3	Осаждение палладия на дисперсные углеродные материалы из раствора, содержащего глицинатно-хлоридные комплексы палладия(II)	40
2.5.4	Осаждение пористого никеля. Получение пористых никелевых покрытий различной толщины	41
2.5.5	Осаждение палладия на подложку из пористого никеля из растворов, содержащих смешанные глицинатно-хлоридные и аммиачные комплексы палладия(II)	42
Глава 3	Экспериментальные результаты	43
3.1	Сравнительное исследование адсорбционной и каталитической активности осадков палладия на различных углеродных подложках	43
3.1.1	Кривые заряжения электродов с осадками палладия на различных подложках (<i>Vulcan</i> , <i>CNT</i> , <i>CNT-PANI</i>), полученные в кислых и щелочных растворах	43
3.1.2	Реакции восстановления кислорода	53
3.1.3	Реакции окисления спиртов (метанола и этанола)	62
3.1.4	Краткое обобщение данных по палладиевым катализаторам на различных углеродных подложках	69
3.2	Исследование никелевой подложки	70
3.2.1	Сканирующая электронная микроскопия.....	70
3.2.2	Снятие импульсных гальваностатических E,t кривых	71
3.2.3	Циклические вольтамперные кривые никелевых подложек в щелочных растворах	73
3.2.4	Исследования в щелочных растворах спиртов (метанола и этанола)	80
3.2.5	Импульсная хроноамперометрия	85

3.2.6	Спектры электрохимического импеданса в фоновых и спиртовых щелочных растворах	91
3.2.7	Обобщение данных по никелевым подложкам	98
3.3	Исследование каталитического слоя палладия, нанесенного на никелевые подложки	103
3.3.1	Снятие кривых заряжения в фоновых растворах электролитов.....	103
3.3.2	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	107
3.3.3	Исследование каталитических слоев в реакции восстановления кислорода	108
3.3.4	Исследования палладиевых катализаторов в реакциях окисления спиртов в щелочной среде	112
3.3.5	Спектры электрохимического импеданса в фоновых и щелочных растворах спиртов	119
3.3.6	Выводы	123
3.4	Сравнение каталитической активности палладия на различных подложках в реакциях окисления спиртов в щелочной среде	124
	Заключение	130
	Список литературы	132

Введение

Большое число исследований последних лет направлено на разработку эффективных и недорогих катализаторов для топливных элементов (ТЭ) и изучение их электрокаталитических свойств. Топливный элемент – электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне, в отличие от запасенных в гальваническом элементе или аккумуляторе. Для всех катализаторов, используемых в топливных элементах, неотъемлемым требованием является сохранение длительной высокой активности электрокаталитического процесса и коррозионной устойчивости в условиях эксплуатации. Электрокатализаторы на основе платины признаются лучшими для низкотемпературных топливных элементов. Однако существенным ограничением использования платины является ее высокая стоимость. Одним из эффективных способов снижения цены является замена платиновых электрокатализаторов на палладий и его сплавы с различными металлами. Палладий имеет каталитическую активность, соизмеримую с активностью платины, при этом его стоимость в несколько раз ниже стоимости платины. При создании палладиевых катализаторов особое внимание уделяется природе и состоянию подложки (матрицы/субстрата), на которую наносится металл–катализатор, а также способу нанесения металла. Следовательно, необходима разработка технологии синтеза палладиевых катализаторов на матрице, которая позволит увеличить активную поверхность катализатора и сократит расход металла. Перспективными материалами при создании подложек для электрокатализаторов являются углеродные нанотрубки (CNT – carbon nanotubes), а также традиционная углеродная подложка «Vulcan» и никель. Создание палладиевых катализаторов на CNT привлекает внимание тем, что они увеличивают дисперсность носителя и тем самым уменьшают размер частиц палладия. Никель способствует повышению каталитической активности палладия в реакциях окисления спиртов в щелочных растворах, к тому же, он обладает высокой коррозионной стойкостью. Способам получения электроосадков никеля с высокими факторами шероховатости и хорошей механической прочностью в литературе уделено немало внимания. В электрокаталитической активности электродов, содержащих никель, важную роль играет окислительно-восстановительная пара $\text{Ni(OH)}_2/\text{NiOOH}$, однако механизм

окисления спиртов на никеле у разных авторов различается. Тем самым, вызывает интерес более подробное изучение процесса перезарядки оксидов никеля на поверхности электрода в щелочных растворах и его влияние на каталитическое окисление спиртов. Важно отметить, что число принципиальных работ, описывающих получение палладиевых катализаторов путем электрохимического восстановления различных комплексных соединений палладия(II) на электропроводящих подложках, весьма ограничено. Однако такой способ имеет ряд преимуществ в нанесении контролируемых количеств палладия. Остро стоит вопрос и оценки истинной каталитической активности палладиевых катализаторов. В литературе, как правило, фигурируют только значения плотностей токов в зависимости от загрузки палладия. В связи с этим представляет практическую значимость оценить «истинную» каталитическую активность электродов (т.е. значения плотности тока, отнесенное к истинной площади поверхности палладия).

Таким образом, исследование процессов осаждения и истинной каталитической активности структурированных палладиевых катализаторов, осажденных на различные пористые подложки, относится к числу важных и актуальных задач в области создания эффективных, стабильных и недорогих электрокатализаторов для реакций окисления спиртов в топливных элементах. Это обуславливает необходимость изучения оптимальных условий для процессов электрохимического осаждения металлического палладия на различные подложки (углеродные и никелевые), а также в последующей оценке их структуры и сравнении электрокаталитических свойств в отношении реакций восстановления кислорода и окисления спиртов (метанола и этанола).

Глава 1 Обзор литературы

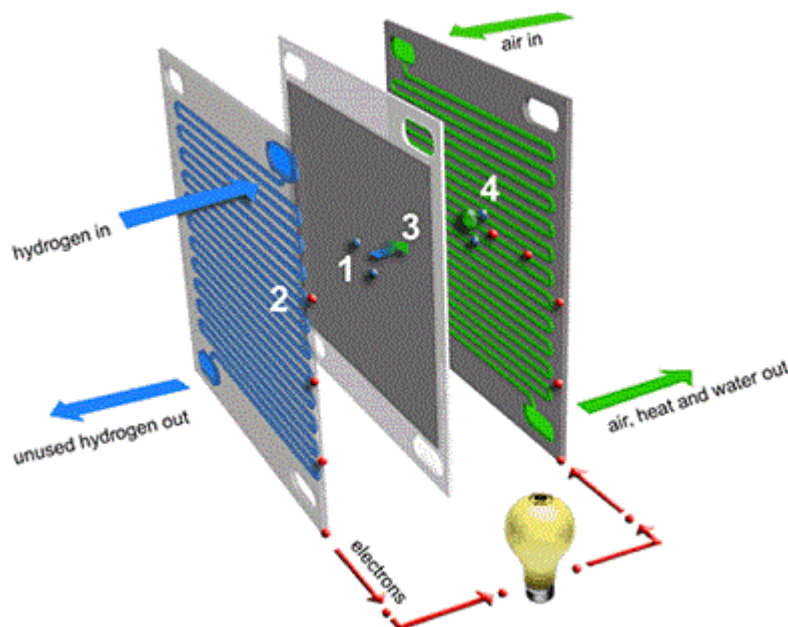
1.1 Общие представления о топливных элементах

1.1.1 Определение, схема топливного элемента

Перспективным направлением альтернативной энергетики являются топливные элементы, одна из характерных черт которых – экологичность работы. Топливный элемент (ТЭ) – электрохимический источник тока, непрерывно работающий, пока к нему подводится “топливо” (восстановитель) и окислитель [1]. ТЭ не может хранить электричество, и реакция протекает, пока поступают реагенты. В качестве окислителя часто используется кислород воздуха, а при использовании ТЭ в изолированном пространстве (космические и подводные аппараты) используется чистый кислород. Восстановителем служит газообразный водород или низкомолекулярные спирты. Водородно-кислородный топливный элемент состоит из электролита, разделяющего водородную и кислородную полости, с нанесенными на него газодиффузионными электродами. Такие электроды состоят из каталитически активного слоя и из пористого гидрофобного диффузионного слоя, который обеспечивает подвод реагентов к катализатору и отвод продуктов реакции. В энергоустановках используются наборы из нескольких ТЭ (Fuel Cell Stack). Вспомогательное оборудование (насосы, компрессоры, электроника и т.д.) обеспечивает подачу топлива и окислителя в нужной стехиометрии, влажности и температуре, отвод продуктов реакции и излишков тепла. Эффективность работы ТЭ зависит от всех компонентов системы.

Схема 1. Водородный ТЭ

1. Анодный катализатор, погруженный в электролит
2. Анодная токосъемная пластина, с газораспределением топлива
3. Катодный катализатор, погруженный в электролит
4. Катодная токосъемная пластина, с газораспределением окислителя



1.1.2 Классификация топливных элементов и области их применения

В настоящее время водородно-кислородные ТЭ принято классифицировать по виду электролита разделяющего анодную и катодную полости:

- а) Щелочные ТЭ, электролит 40 - 70 мас. % раствор КОН, рабочая температура – от 60° до 240° С.
- б) Среднетемпературные фосфорнокислые ТЭ, электролит – 85 - 95 об. % раствор фосфорной кислоты, рабочая температура – 180° – 200° С.
- в) Высокотемпературные карбонатно-расплавные ТЭ, электролит – расплав карбонатов натрия, калия и лития, рабочая температура 650° С.
- г) Высокотемпературные твердооксидные ТЭ, электролит – диоксид циркония, допированный оксидами иттрия, рабочая температура – 800° – 1000° С.
- д) Мембранные ТЭ, электролит полимерная ионообменная мембрана, рабочая температура – 60° – 100° С.

Реакции, протекающие в различных ТЭ. Топливо водород, окислитель – кислород.

Таблица 1.

Виды ТЭ	Анодная реакция	Катодная реакция
ТЭ с протонпроводящей мембраной (РЕМ)	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$
Щелочные ТЭ (АFC)	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$
Фосфорнокислые ТЭ (РАFC)	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$
Карбонатно-расплавные ТЭ (МСFC)	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\bar{e}$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\bar{e} = 2\text{CO}_3^{2-}$
Твердооксидные ТЭ (SOFC)	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} = \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e}$	$\text{O}_2 + 4\bar{e} = 2\text{O}^{2-}$

При производстве высокомошных энергетических установок мощностью более 100 кВт (автономные источники тепло- и электроснабжения зданий, резервные и аварийные источники питания) используют элементы на основе расплавленных карбонатов, фосфорной кислоты или твердых оксидов.

Для автомобилей и портативных устройств наиболее перспективными ТЭ являются мембранные ТЭ (получившие так же название ТЭ с твердым полимерным электролитом и ТЭ с протонпроводящим мембранным электролитом). Применение мембранных топливных элементов позволяет снизить массу и продлить время работы приборов и оборудования. В настоящее время энергоустановки на основе протонпроводящих ТЭ выпускаются рядом фирм в Америке и Европе. Канадская фирма Ballard Power Systems, Inc [2] наладила выпуск батарей мощностью до 85 кВт для установок на автомобилях. Создание и тестирование похожих установок производится в Южной Корее [3] и Японии [4].

1.1.3 Электродокатализаторы, используемые в топливных элементах, и возникающие проблемы

В настоящее время проводится большое число исследований, направленных на получение структурированных катализаторов для топливных элементов и изучение их электродокаталитических свойств. Наиболее важной проблемой при этом является создание эффективных электродокатализаторов, которые должны удовлетворять ряду требований: иметь электронную проводимость; быть коррозионно-устойчивыми в условиях эксплуатации; быть устойчивыми к действию сильных окислителей и

восстановителей и не терять своей активности при введении топлива или окислителя или случайных примесей; иметь возможность коммерческого использования. Подобным требованиям наиболее полно отвечают металлы платиновой группы и сплавы на их основе.

Основным катализатором для электрохимических реакций служит платина. Высокая стоимость и ограниченные запасы этого драгоценного металла препятствуют коммерциализации топливных элементов. В первых образцах мембранных топливных элементов использовалась чистая платина. В дальнейшем стали вестись разработки использования катализатора из дисперсного углеродистого носителя с осажденной на него платиной. Использование данного подхода позволило увеличить эффективность ТЭ и сократить количество расходуемого металла. Последние исследования сосредоточены на разработке электрокатализаторов без платины или с малым ее содержанием.

За последние годы в литературе появилось много работ, отмечающих повышенную каталитическую активность платиновых катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки, в реакциях окисления метанола [5 – 12], а также восстановления кислорода [12 – 15]. Повышенную каталитическую активность авторы связывают с высокой удельной поверхностью и с наличием на поверхности оксидных функциональных групп. Носитель в значительной степени определяет устойчивость частиц катализатора к агрегации, уровень омических потерь в активном слое, влияет на процессы массопереноса, связанные с подводом реагирующих молекул и отводом продуктов реакции [12].

С другой стороны, существует проблема внедрения ТЭ из-за отсутствия водородной инфраструктуры. В настоящее время для крупномасштабных энергоустановок наиболее удобным видом топлива является газообразный водород, полученный из природного топлива каталитическим реформингом непосредственно перед использованием в топливных элементах. Для компактных энергоустановок решением данной проблемы является замена неудобного и опасного в обращении, хранении и транспортировке водорода на более удобное жидкое топливо (низкомолекулярные спирты: метанол или этанол). Так как метанол или этанол используются в качестве топлива и подаются в топливный элемент напрямую, то каталитический реформинг не нужен. При выборе сосудов для хранения топлива предпочтение отдается жидкому топливу, так как при одинаковых массах заполненных

сосудов энергетическая емкость жидких спиртов будет выше (по отношению к общей массе баллона сжатый водород будет занимать только 10%). Однако необходимо отметить недостаток использования платиновых катализаторов: при окислении спиртов они быстро отравляются прочно адсорбированными промежуточными продуктами.

Очевидно, что вопрос поиска новых электрокатализаторов, которые смогут заменить платиновые, в последние годы стоит очень остро. Требуется разработка новых неплатиновых катализаторов. За последнее время были разработаны катализаторы, которые по своей каталитической активности и стоимости, могли бы заменить платину в топливных элементах. В этой области проводятся исследования с целью замены ее на другие металлы платиновой группы или их сплавы с платиной. Стоимость палладия сегодня в несколько раз ниже стоимости платины, а его запасы в природе значительны. Такие свойства палладия, как хорошая адсорбция и абсорбция водорода, малое перенапряжение в реакциях выделения и ионизации водорода (особенно в кислых средах) и каталитическая активность, соизмеримая с активностью платины, делают его перспективным в качестве электрокатализатора для топливных элементов. При этом применение только палладиевой черни в качестве электрокатализатора малоперспективно из-за высокого расхода драгметалла при относительно невысокой удельной поверхности. Поэтому необходима разработка технологии синтеза катализаторов на носителе, позволяющем увеличить удельную активную поверхность катализатора-металла в несколько раз по сравнению с чернью при одинаковом расходе металла [16].

1.2 Электродокатализаторы на основе палладия

1.2.1 Исследования палладия на различных подложках. Влияние подложки на свойства электродокатализаторов

Большое влияние на свойства получаемых катализаторов оказывают природа и состояние подложки (субстрата/матрицы), на которую наносится металл, а также способ нанесения металла.

При использовании дисперсного углерода в качестве подложки, металлический катализатор обычно непрочен держится на ней. При использовании стеклографитовых электродов прочность сцепления между металлом и подложкой выше, но в этом случае существенно уменьшается активная поверхность катализатора. Большие надежды возлагаются на углеродные нанотрубки (CNT), так как они обладают большой площадью поверхности и заметно прочнее обычного дисперсного углерода.

Первоначальная поверхность углеродных нанотрубок относительно инертна и они плохо контактируют с частицами металла, что часто приводит к агрегации наночастиц катализатора [17]. Поэтому желательно использовать проводящие полимеры типа полипиррола или полианилина для прочного связывания катализатора.

За последнее время в литературе появилось много работ, отмечающих повышенную каталитическую активность катализаторов, нанесенных на углеродные нанотрубки. Влияние нанотрубок на свойства нанесенных на них катализаторов является частным случаем влияния природы и структуры углеродного носителя на свойства катализаторов. Так, увеличение дисперсности носителя приводит к росту удельной поверхности катализатора, а следовательно, к росту измеряемого тока. При этом уменьшается размер частиц катализатора [12].

В работе [18] обсуждается влияние кислотно-щелочной обработки углеродной сажи на свойства приготовленных на ее основе платиновых нанокластеров, используемых в качестве каталитических электродов для топливных элементов. Размер и эффективность осаждения металлических кластеров зависели от метода приготовления и поверхностных характеристик углеродной сажи. В процессе приготовления катализаторов критическим фактором при получении кластеров малых размеров и высокой эффективности осаждения была концентрация NaOH. Платиновые кластеры, осажденные на сажу, обработанную щелочью, имели наименьшие размеры,

наибольшую эффективность осаждения и показали повышенную электроактивность по сравнению с кластерами, осажденными на необработанную сажу.

Особый интерес в качестве подложки для палладиевых катализаторов при электроокислении спиртов в топливных элементах представляет никель, так как он характеризуется высокой коррозионной стойкостью и является сравнительно дешевым металлом. Химическая стойкость никеля обусловлена его склонностью к пассивации – образованию на его поверхности плотной оксидной пленки, обладающей защитным действием. Никель устойчив на воздухе, в воде, в щелочах и в ряде кислот. Известно, что никель способствует повышению активности катализаторов для спиртовых топливных элементов, как при его использовании в качестве подложки для катализаторов, так и в тех случаях, когда он входит в состав двойных и тройных катализаторов. Кроме того, никель сам обладает каталитической активностью в реакциях окисления спиртов в щелочных растворах.

Вопросу об использовании никелевых электроосадков в качестве электрокатализаторов в литературе уделено немало внимания. Металлические электроосадки представляют интерес в целях получения поверхности с различными морфологическими характеристиками. Осадки с высоким фактором шероховатости и хорошей механической прочностью представляют особенный интерес. Эти два важных аспекта обычно взаимно исключают друг друга, так как высокие значения фактора шероховатости главным образом получаются за счет образования дендритов, которые имеют низкую механическую прочность.

В работе С.А. Marozzi и А.С. Chialvo [19] из электролитических растворов 0,2 М NiCl_2 с варьируемой концентрацией NH_4Cl (от 0,25 до 4 М) были приготовлены электроосадки пористого никеля. Было установлено влияние плотности тока электроосаждения и концентрации NH_4Cl на морфологию поверхности. С увеличением концентрации NH_4Cl до 2 М могут применяться очень высокие значения плотности тока электроосаждения (5 A/cm^2), при этом покрытия имеют отличную механическую прочность и довольно схожи с покрытиями, полученными при 4 М концентрации NH_4Cl . На рис. 1 представлены оптические микроснимки, которые иллюстрируют зависимость поверхностной морфологии электроосадков пористого никеля, полученных в растворе 0,2 М $\text{NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$, от плотности тока электроосаждения никеля.

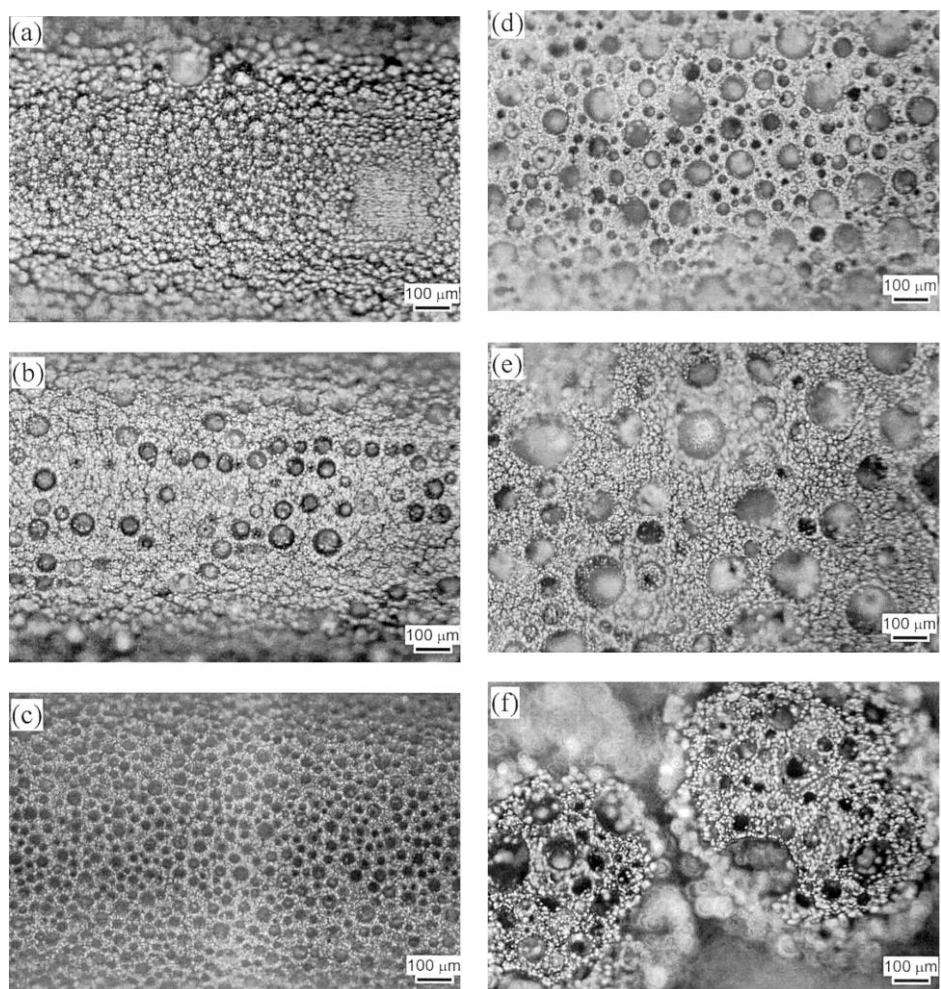


Рисунок 1. Оптические микроснимки (50 кратное увеличение) электроосадков пористого никеля при различной плотности тока электроосаждения (A/cm^2): (a) 0,03; (b) 0,07; (c) 0,3; (d) 0,7; (e) 2; (f) 5.

Видно, что в интервале плотностей токов $0,03 - 0,30 \text{ A}/\text{cm}^2$ получаются осадки никеля со структурой цветной капусты, тогда как при более высоких плотностях тока (более $0,3 \text{ A}/\text{cm}^2$) наблюдалось значительное изменение в поверхностной морфологии электроосадка – он состоял из продолжающейся матрицы (*continuous matrix*) с впадинами и порами (микро – и нанопорами), распределенными по всей поверхности. Авторы сделали вывод, что высокопористые металлические матрицы с высокими факторами шероховатости и отличной механической прочностью могут быть получены при высоких плотностях тока электроосаждения и концентрации NH_4Cl больше 1 М. Использование этого типа электроосаждения было предложено для получения никелевых электродов Ренея, с улучшенной доступностью реагентов к поверхности электрода.

Хорошо известно, что строение поверхности на микроскопическом и наноразмерном уровнях влияет на электрокаталитическую активность электродов. На

микроскопическом уровне наличие пор, трещин, микротрещин и т.д. способствует увеличению площади поверхности электрода, хотя массоперенос и омическое сопротивление препятствуют пропорциональному увеличению при этом скорости электрохимических реакций. На наноразмерном уровне изменение в поверхностном упорядочении атомов металла может привести к значительному влиянию на кинетику реакций, включающих адсорбированные интермедиаты.

В последнее время для изготовления электродов различных сенсорных устройств и катализаторов широко исследуются полые сферы (*HS* – *hollow spheres*) различных металлов. В работе [20] было показано применение никелевых полых сфер, состоящих из игольчатых никелевых частиц, в качестве катализаторов для окисления метанола и этанола в щелочной среде. Для получения никелевых полых сфер использовали кварцевые сферы с нанесенными на них наночастицами золота. На рис. 2 и 3 представлены циклические вольтамперограммы окисления метанола и этанола на электродах из Ni частиц и Ni полых сфер в растворе 1 М KOH с добавлением 1 М спирта (метанола или этанола) при скорости развертки потенциала 0,005 В/с.

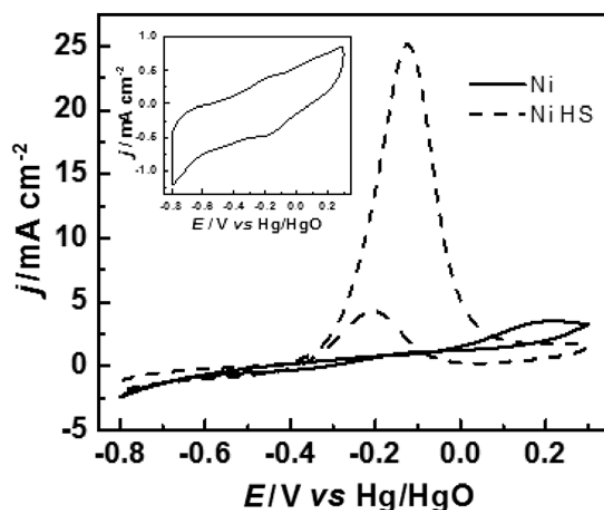


Рисунок 2. Циклические вольтамперограммы окисления метанола на электродах из Ni частиц и Ni полых сфер (HS) с заполнением никелем $0,1 \text{ мг/см}^2$. На вставке – циклическая вольтамперограмма на электродах из Ni полых сфер в 1 М растворе KOH при отсутствии спирта.

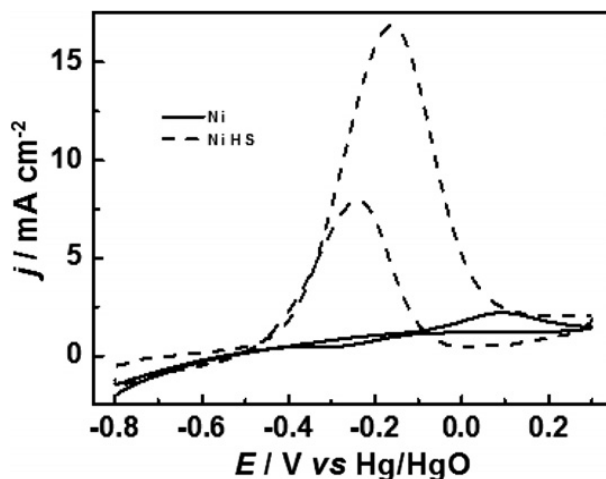


Рисунок 3. Циклические вольтамперограммы окисления этанола на электродах из Ni частиц и Ni полых сфер (HS) с заполнением никелем 0,1 мг/см².

Авторами было получено, что никелевые полые сферы проявляют очень высокую активность для электроокисления спирта при очень низком заполнении никелем (0,1 мг/см²), при этом ток на никелевых полых сферах намного выше, чем на никелевых частицах. При электроокислении метанола и этанола потенциалы начала окисления спиртов и потенциалы пиков окисления на никелевых полых сферах отрицательнее, чем на никелевых частицах. В цитируемой работе ее авторами было установлено, что никелевые полые сферы являются перспективными электрокатализаторами для окисления спиртов (метанола и этанола) в щелочной среде.

В работе [21] рассматривалось изготовление покрытий из нанопористого никеля путем электрохимического осаждения сплава Ni-Cu с последующим селективным анодным вытравливанием менее активного компонента (Cu) из сплава, поскольку анодное растворение никеля при этом тормозится пассивацией. Электроосаждение проводили в потенциостатическом режиме, при этом получали столбчатые Ni-Cu сплавы, в которых содержание Ni увеличивалось при переходе к более отрицательным потенциалам осаждения. Результаты рентгеновской дифракции и Оже-спектроскопии показали присутствие отдельных Cu-обогащенных и Ni-обогащенных фаз в сплавах, таким образом, что Cu-обогащенная фаза сконцентрирована в центре столбца и окружена Ni-обогащенной фазой. Селективное анодное вытравливание меди из Ni-Cu сплавов дает нанополые никелевые трубки. Нанополые трубчатые структуры, полученные в цитируемой работе, отличаются от нанопористых структур, которые обычно получают расплавлением менее благородного компонента из гомогенного твердого раствора сплава.

Из приведенной литературы видно, что значительное влияние на свойства получаемых катализаторов может оказывать подложка (субстрат/матрица), на которую наносится металл (палладий), а также способ нанесения металла.

1.2.3 Каталитическая активность палладиевых катализаторов в реакции восстановления молекулярного кислорода воздуха

В работе [22] были приготовлены палладиевые катализаторы на подложках из углеродных нановолокон (CNFs) с контролируемой микроструктурой и из активированного углерода (AC). Было изучено влияние микроструктуры углеродных материалов на свойства катализаторов в реакции восстановления кислорода (ORR) и показано, что катализаторы Pd/CNF более активны, чем Pd/AC. Было обнаружено, что при использовании катализаторов Pd/AC реакцию восстановления кислорода лимитирует процесс на поверхности, а при использовании Pd/CNF лимитирующей стадией становится диффузия.

В работе [23] на золотой дисковый электрод были посажены палладиевые наночастицы и исследована кинетика электровосстановления H_2O_2 в 0,1 М растворе H_2SO_4 с помощью метода вращающегося дискового электрода. Авторы обнаружили, что процесс восстановления пероксида водорода на палладиевых наночастицах происходит с участием двух электронов. Порядок реакции первый относительно пероксида водорода. Измеряемая эффективная энергия активации, 55 кДж/моль, была рассчитана из тока обмена при различных температурах. Относительно низкие энергии активации и высокие плотности тока обмена показали, что восстановление пероксида водорода протекает с большей скоростью, чем восстановление кислорода. Это говорит о том, что в восстановлении O_2 до воды лимитирует образование пероксида водорода, а не его последующее электровосстановление. Анионы электролита существенно влияют на активность восстановления пероксида водорода, и активность уменьшается в последовательности: $\text{ClO}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{Cl}^-$, которая согласуется с повышением силы адсорбции анионов.

Кинетика восстановления кислорода была широко изучена на многокомпонентных, в частности бинарных, металлических наноразмерных системах на основе платины (Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe) в работах [24 – 27]. Все больший интерес у исследователей вызывает замена платины в таких катализаторах на биметаллические сплавы палладия, например, PtPd/GCE, PdP/C, PdFe, PdNi, Pd-Co, PdCu/GCE (GCE – стеклоуглеродный электрод)

[28 – 33]. В задачи данной работы не входило исследование кинетики восстановления кислорода на многокомпонентных катализаторах, однако в связи с увеличением количества таких исследований за последнее время, мы в сжатом виде рассмотрим их результаты.

Нанотонкие пористые сплавы $Pt_{0,9}Pd_{0,1}$ с большой активной поверхностью были синтезированы на стеклоуглеродном электроде (GCE) и изучены в работе [28]. Авторы обнаружили, что небольшие количества палладия значительно увеличивают стабильность и каталитическую активность платинового катализатора как для реакции электроокисления метанола, так и для реакции электровосстановления кислорода (рис. 4), и оптимальное содержание палладия составляет 10%. Средний размер наночастиц на электроде был равен 10,1 нм.

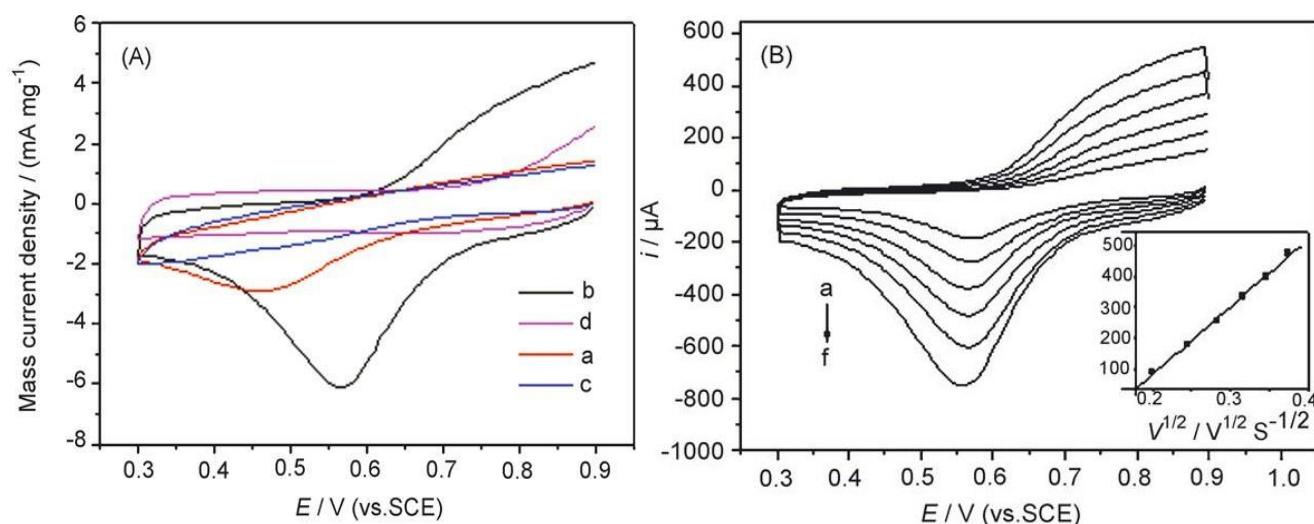


Рисунок 4. (А) Циклические вольтамперные кривые реакций восстановления кислорода на различных электродах: (а) Pt/GCE , (б) $Pt_{0,9}Pd_{0,1}/GCE$, (с) Pt/GCE в насыщенном кислороде растворе 0,5 М H_2SO_4 и (д) $Pt_{0,9}Pd_{0,1}/GCE$ в растворе 0,5 М H_2SO_4 , насыщенном азотом. Скорость развертки потенциала 0,1 В/с. (В) Циклические вольтамперные кривые реакций восстановления кислорода на $Pt_{0,9}Pd_{0,1}/GCE$ в растворе 1 М H_2SO_4 , насыщенном кислороде при различных скоростях развертки потенциала (а–f): 0,04; 0,06; 0,08; 0,1; 0,12; 0,14 В/с. На вставке к рисунку (В) показан график зависимости тока пика реакции восстановления кислорода от корня квадратного из скорости развертки.

Как видно из рис. 4 (А) $Pt_{0,9}Pd_{0,1}/GCE$ электрод (кривая (b) на этом рисунке) проявляет большую каталитическую активность, по сравнению с платиновым электродом. Зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки (рис. 4, вставка к рисунку (В)) линейны, что, по мнению авторов, свидетельствует о том, что процесс восстановления кислорода контролируется диффузией.

Авторами работы [29] были исследованы PdNi электрокатализаторы для реакций восстановления кислорода в кислой среде. Биметаллические катализаторы были получены восстановлением соответствующих хлоридов металлов NaBH_4 в растворе тетрагидрофурана (ТГФ) при температуре 25°C . Анализ кинетики такой реакции показал, что добавка никеля к палладию уменьшает перенапряжение на катоде (рис. 5). Для PdNi электрода Тафелевский наклон составил 67 мВ, а для Pd электрода 120 мВ. Каталитическая активность увеличивается, и реакция восстановления кислорода протекает по 4-х электронному механизму с образованием воды.

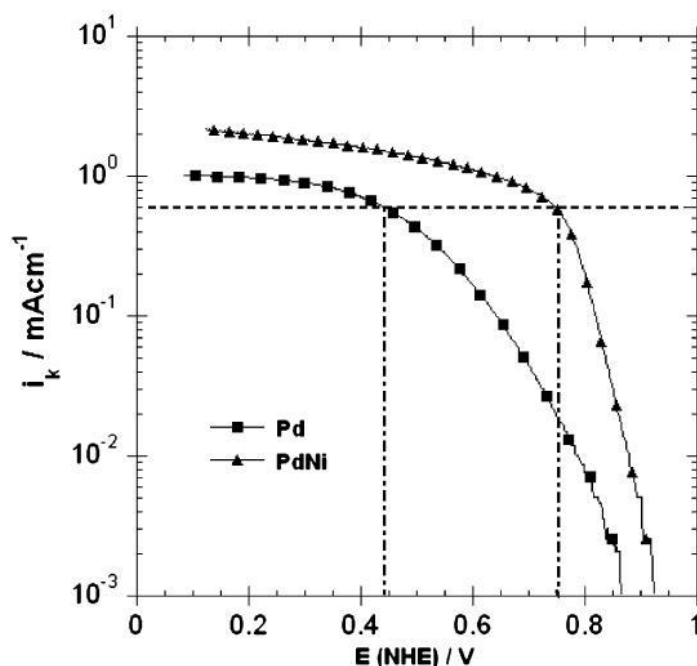


Рисунок 5. Тафелевские зависимости для Pd и PdNi электродов.

По условиям синтеза, своим электрохимическим характеристикам, указанным в этой статье, данный электрод был рекомендован авторами в качестве катода для реакций восстановления кислорода в PEMFC.

Для синтеза Pd-Co катализаторов на угольной подложке в работе [30] были использованы три разных восстанавливающих агента: этиленгликоль (EG), формальдегид (HCHO) и боргидрид натрия (NaBH_4) (Pd-Co/C-EG , Pd-Co/C-HCHO и Pd-Co/C-NaBH_4). Выяснилось что, при использовании мягкого восстанавливающего агента (EG), можно достигнуть хорошо контролируемого и равномерного образования и роста катализатора. Что касается морфологии и электрокаталитической активности, то можно расположить восстанавливающие агенты в следующем порядке: $\text{EG} > \text{NaBH}_4 > \text{HCHO}$. Было обнаружено, что для всех трех катализаторов нагревание до

300°C способствовало увеличению активности и стабильности. Средний Тафелевский наклон реакции восстановления кислорода оказался равным примерно 70 мВ, что отвечает четырех электронному восстановлению кислорода с получением воды. Авторы сделали вывод о том, что лимитирующей стадией является перенос первого электрона.

1.2.4 Каталитическая активность палладиевых катализаторов в реакциях окисления спиртов

1.2.4.а Каталитическое окисление метанола

Топливные элементы с использованием спирта в качестве топлива называются прямыми спиртовыми топливными элементами (DAFC – Direct Alcohol Fuel Cells). Они являются привлекательными источниками энергии для мобильных, стационарных и портативных устройств. Спирт подается непосредственно в топливный элемент без каких-либо предшествующих химических изменений и окисляется на аноде, в то время как кислород восстанавливается на катоде [1].

Природа и структура материала электрода играет важную роль в адсорбции и электроокислении большинства органических молекул, используемых в топливных элементах, в частности, спиртов (метанола и этанола), поскольку такие реакции весьма важны для таких областей, как преобразование энергии [34] и сенсоры [35]. Механизм и продукты электрокаталитического окисления органических соединений сильно зависят от материала электрода [36].

Одним из главных преимуществ использования метанола в топливных элементах является его доступность, низкая цена, и легкость хранения в жидком виде. Реакционные процессы метанола протекают сравнительно легко с образованием нескольких интермедиатов, таких как муравьиная кислота, формальдегид и СО. Однако образование СО в качестве промежуточного продукта сильно отравляет поверхность платинового электрода и снижает эффективность его использования. Удобным путем изменения электрокаталитических свойств платины и предотвращения отравления катализаторов адсорбированным СО является применение сплавов с двумя или даже с тремя металлами (например, работы [37 – 38]).

В целях улучшения производительности и снижения отравляющего эффекта анодных катализаторов адсорбированным СО в последнее время широко используют палладий и его сплавы с другими металлами, нанесенные на различные подложки. Так, в работе [39] были изучены Pd катализаторы для электроокисления метанола,

1-пропанола, 2-пропанола в щелочной среде. Была обнаружена большая каталитическая активность, чем на Pt катализаторах. Активность на платиновом электроде изменяется в следующем ряду: метанол > 1-пропанол > 2-пропанол, в то время как на палладиевом электроде – 2-пропанол > 1-пропанол > метанол. Плотность тока при окислении 1-пропанола и 2-пропанола на палладии намного больше, чем на платине, а потенциалы окисления более отрицательны.

В работе [40] было проведено исследование Pt/C, Pd/C и оксидно (CeO₂, NiO, Co₃O₄ и Mn₃O₄) – активированных Pd/C электрокатализаторов для реакций электроокисления метанола, этанола, этиленгликоля и глицерина в щелочной среде. Полученные авторами результаты показали, что Pd/C и Pt/C электрокатализаторы имеют сходную каталитическую активность при электроокислении метанола в щелочной среде. Однако Pd/C имеет большую каталитическую активность и лучшую стабильность, чем Pt/C для реакций электроокисления этанола. С другой стороны, Pd/C обладает низкой электрокаталитической активностью, но большой стабильностью в реакциях электроокисления этиленгликоля и глицерина по сравнению с Pt/C катализатором. В целом, Pd/C и Pt/C одиночные катализаторы проявляют относительно низкую активность и устойчивость в реакциях окисления спиртов. Было выяснено, что добавление оксида к Pd/C катализатору в значительной мере способствует повышению каталитической активности и стабильности при электроокислении метанола, этанола, этиленгликоля и глицерина. Авторы установили, что самую высокую активность для электроокисления метанола, этиленгликоля и глицерина проявляет Pd-Co₃O₄ (Pd:Co 2:1)/C электрокатализатор, в то время как Pd-NiO (Pd:Ni 6:1)/C электрокатализатор показывает высокую активность для реакций электроокисления этанола. Среди изученных электрокатализаторов Pt-Mn₃O₄/C является наиболее стабильным катализатором для реакций электроокисления спиртов, за исключением окисления этанола, где катализатор Pt-CeO₂/C показывает несколько более высокую стабильность. Невысокую стабильность Pd-Co₃O₄/C электрокатализатора авторы связывают с ограниченной растворимостью оксидов кобальта в щелочных растворах.

В работе [41] были исследованы наноструктурированные тонкие пленки Pd, которые были непосредственно сформированы на подложках из поликристаллической Pt и поликристаллического Au. Обнаружилось, что биметаллические электроды,

полученные после осаждения тонких пленок Pd на подложки из Pt и Au, показали более высокую активность по отношению к электроокислению метанола, чем Pt электрод.

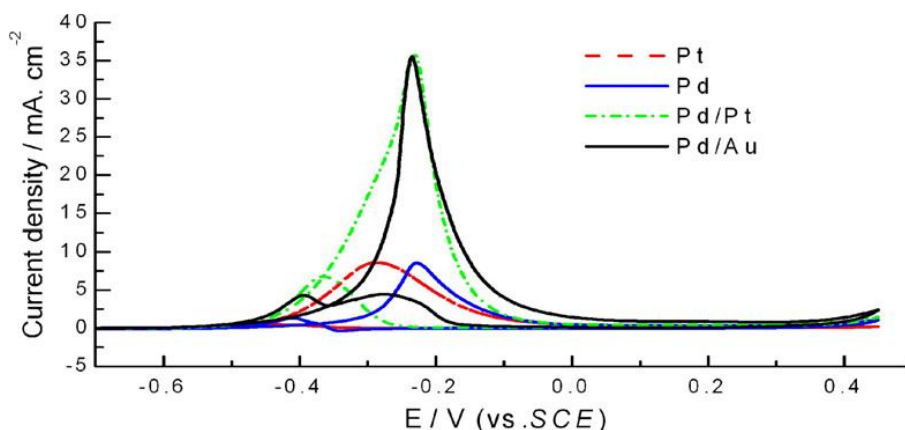


Рисунок 6. Циклические вольтамперные кривые окисления 1 М метанола в растворе 0,5 М KOH, полученные на различных электродах при скорости развертки потенциала 0,02 В/с.

Как электрод из чистого никеля, так и электроды на его основе (стеклоуглерод, модифицированный оксидом никеля или комплексами никеля, никелевые сплавы) изучались в связи с электроокислением спиртов [42 – 47].

В последнее время к использованию электродов на основе никеля для электроокисления небольших органических молекул в литературе проявляется значительный интерес. Электрокаталитическая активность подобных электродов главным образом зависит от каталитической роли $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$ окислительно-восстановительной пары. Кроме того, TiO_2 и Ti, покрытые оксидами некоторых других металлов: Pt, Au, Fe, Co, Ni, Mo, Mn, Cr, Cu и Hg или их комбинацией Sb–Sn, Co–Mn, Ni–Si, Ni–Cr–Mo и Fe–Cr широко используются для электроокисления метанола.

Использование никелевых электродов, модифицированных различными комплексами никеля, было предложено в работах [48 – 50] для окисления метанола в щелочной среде; в работах [51 – 55] окисление метанола изучалось на оксидах никеля. Исследования, проведенные на оксидах Ni–Cu [51], показали, что такие электроосажденные покрытия практически аморфны, состоят из мелких частиц меди или из сплава с очень низким содержанием никеля в неметаллических фазах с нестехиометрическими соединениями. Осажденные оксидные пленки показывают низкие перенапряжения для окисления метанола и ведут себя как эффективные анодные материалы. Электрокаталитическая активность осажденных пленок зависит от состава

покрытия. При исследуемых условиях покрытия показывают хорошую устойчивость к коррозии в среде электролита.

Электроокисление метанола изучалось также на частицах никеля, диспергированных в различные проводящие пленки [56 – 59], а также на сплавах никеля [60 – 66].

В работе [56] в кислом растворе на поверхности электрода из угольной пасты были приготовлены пленки поли(1,5-диаминонафталина). Для того чтобы включить ионы Ni(II) в полимер, модифицированный электрод погружали в раствор 1 М хлорида никеля. Электрохимические характеристики такого модифицированного электрода показывали стабильное поведение Ni(III)/Ni(II) окислительно-восстановительной пары. Кроме того, по данным циклической вольтамперометрии авторами было установлено, что метанол электроокисляется на поверхности Ni(II), диспергированного в пленку поли(1,5-диаминонафталина) на модифицированном электроде из угольной пасты [Ni/P-1,5-DAN/MCPE]. Было обнаружено, что Ni/P-1,5-DAN/MCPE может катализировать окисление метанола. Частицы Ni(III), образующиеся при окислении Ni/P-1,5-DAN/MCPE в щелочной среде оказались хорошими катализаторами окисления метанола.



На основании экспериментальных данных авторы сделали вывод о том, что скорость процесса окисления метанола находится под диффузионным контролем при низких концентрациях метанола, в то время как каталитическая реакция между метанолом и Ni(III) лимитирует процесс в целом при более высоких концентрациях метанола. Было установлено, что процесс окисления метанола начинается с образования на поверхности электрода частиц Ni(III) при положительной развертке потенциала.

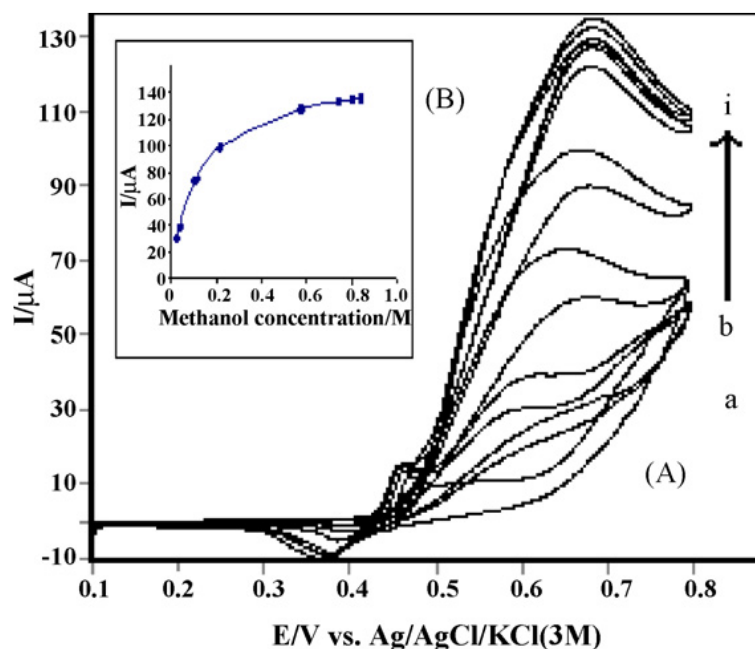


Рисунок 7. Зависимости тока от потенциала для Ni/P-1,5-DAN/MCPE электрода при окислении метанола в 0,1 М растворе NaOH с различной концентрацией метанола: (a) 0,0 М; (b) 0,02 М; (c) 0,03 М; (d) 0,1 М; (e) 0,22 М; (f) 0,57 М; (g) 0,74 М; (h) 0,8 М; (i) 0,84 М соответственно. Скорость развертки потенциала 0,01 В/с. На вставке представлена зависимость пика окисления метанола от концентрации метанола.

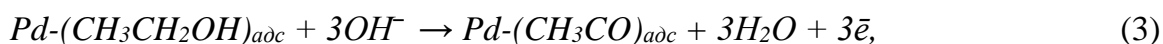
1.2.4.6 Каталитическое окисление этанола

За последнее время в литературе появилось большое число работ, направленных на исследование прямых этанольных топливных элементов (DEFC – Direct Ethanol Fuel Cells). Этанол является возобновляемым и очень привлекательным видом топлива, так как может производиться в больших количествах из биомассы, и он менее токсичен, чем метанол.

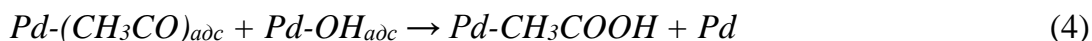
Электрокаталитическое окисление этанола исследовали преимущественно на платине и электродах, включающих сплавы Pt-X (с X = Ru, Sn, Mo). Платиновые электроды при окислении этанола быстро отравляются прочно адсорбированными продуктами (в основном CO), а также промежуточными продуктами, такими как уксусный альдегид CH_3CHO , уксусная кислота и другие побочные продукты. Присутствие отравляющих электрод промежуточных продуктов обуславливает необходимость поиска новых катализаторов, способных разрушить C–C связь при низких температурах и окислить CO при низких потенциалах.

Механизм реакций окисления этанола (EOR) на палладиевом электроде был изучен с помощью метода циклической вольтамперометрии в работе [67]. Окисление этанола в

щелочных растворах на палладиевом электроде протекает через диссоциативную адсорбцию этанола при низких потенциалах (пик при анодной развертке потенциала)



в результате которой образуются сильно адсорбированные на палладии частицы промежуточного продукта окисления – ацетальдегида. При обратной катодной развертке потенциала промежуточные продукты окисления этанола превращаются в конечный продукт – ацетат-ионы согласно реакциям



Авторами было обнаружено, что диссоциативная адсорбция этанола протекает довольно быстро (реакция 5), и лимитирующей стадией является удаление адсорбированного этокси (такого как $(CH_3CO)_{ads}$) с помощью адсорбированного гидроокисла на палладиевом электроде (реакция (4)). В работе было установлено, что при низких потенциалах тафелевский угловой коэффициент составляет 130 мВ, что указывает на то, что адсорбция OH^- ионов на палладиевом электроде подчиняется изотерме адсорбции Темкина. При более высоких потенциалах тафелевский угловой коэффициент постепенно увеличивается до 250 мВ. Изменение тафелевского углового коэффициента указывает на то, что при высоких потенциалах кинетика зависит не только от адсорбции OH^- ионов, но также от образования слоя оксида палладия (PdO) на палладиевом электроде.

Электрокатализаторы из благородных металлов (Pt, Pd) на микросферах углерода (CMS) были получены гидротермическим методом при 600° С в работе [68]. Эти катализаторы были использованы для окисления метанола и этанола в щелочной среде. Результаты показали, что электрокатализаторы из благородных металлов на микросферах углерода, дают лучшие характеристики, чем катализаторы на саже. Хорошо известно, что палладий не является хорошим электрокатализатором для окисления метанола, но показывает более высокую активность и лучшую устойчивость при электролизе по сравнению с платиной при электроокислении этанола в щелочной среде. Результаты показали синергетический эффект при взаимодействии Pd с микросферами углерода. Авторами было обнаружено, что Pd, осажденный на

микросферах углерода, обладает отличными электрокаталитическими свойствами и мог бы быть использован в прямом этанольном топливном элементе.

В работе [69] было изучено влияние подложки на активность палладиевого электрокатализатора для окисления этанола в щелочной среде. Наночастицы Pd были осаждены на различные типы углеродных материалов: многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), сажу (C) и волокна активированного углерода (ACF). Было найдено, что средний размер частиц палладия на саже – 8 нм, на MWCNT – 4 нм, а на ACF – 10 нм. Разный размер частиц на разных подложках указывает на то, что осаждение палладия зависит от химии поверхности подложки и условий эксперимента. Пики адсорбции/абсорбции водорода использовали для расчета электрохимически активной поверхности катализатора. Было обнаружено, что активная поверхность Pd/MWCNT намного больше, чем Pd/C и Pd/ACF, что объясняется большей дисперсией палладия и пористой структурой. Потенциал окисления этанола на Pd/MWCNT на 100 мВ отрицательнее, чем на Pd/C, а Pd/ACF каталитических свойств почти не проявляет.

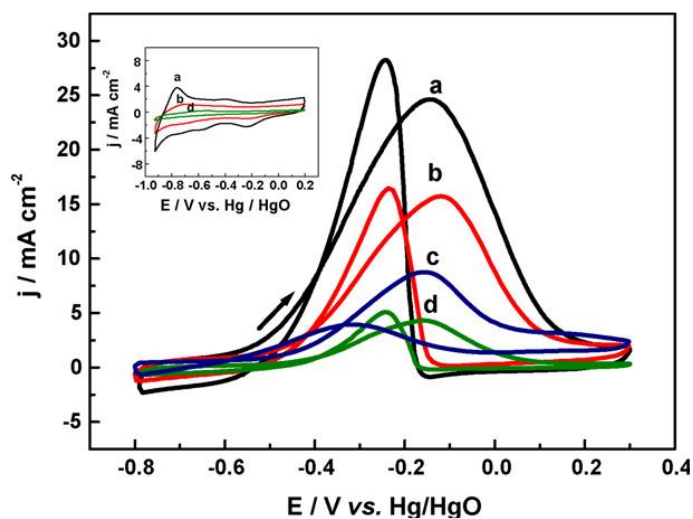
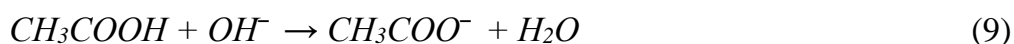


Рисунок 8. Циклические вольтамперограммы в растворе 1 М KOH с добавлением 1 М C_2H_5OH при скорости развертки потенциала 0,05 В/с и комнатной температуре на различных электродах: (a) Pd/MWCNT, (b) Pd/C, (c) Pt/C и (d) Pd/ACF. На вставке представлены циклические вольтамперограммы на различных электродах в растворе 1 М KOH без добавления этанола.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что выбор подложки катализатора играет значительную роль для окисления этанола. Таким образом, в качестве подложки для Pd катализатора углеродные нанотрубки являются более предпочтительными, чем сажа или ACF. Так, в работе [70] в качестве подложки для Pd катализатора были использованы полые углеродные сферы (HCS) с высокой площадью поверхности и

открытыми микропорами и наноканалами. Было обнаружено, что каталитическая активность палладия на HCS выше более чем в 3 раза по сравнению с активностью промышленного катализатора на подложке Vulcan XC-72 с тем же наполнением палладием для реакции окисления этанола в щелочной среде.

В работе [71] для получения катализатора использовали метод электрохимического осаждения палладия на титановую фольгу из растворов, содержащих смешанные аммиачно-хлоридные комплексы палладия. При этом были получены осадки, в которых наночастицы палладия были хорошо диспергированы на поверхности титана. Была изучена каталитическая активность полученного электродного материала при окислении этанола в кислой и щелочной среде. Результаты показали, что в кислой среде палладий не проявляет активности к окислению этанола, но является хорошим электрокатализатором в щелочной среде (при концентрациях OH^- больших, чем 0,001 М). На окисление этанола влияют рН и концентрация этанола. Были получены порядки реакций по OH^- и этанолу – 0,2 и 1, соответственно. Полученные результаты объяснены стадийным протеканием процесса окисления этанола на Pd/Ti катализаторе в щелочной среде:

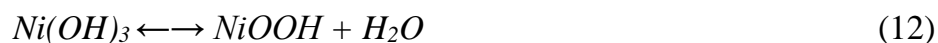


Сделан вывод, что в щелочных растворах скорость-определяющей является стадия (8).

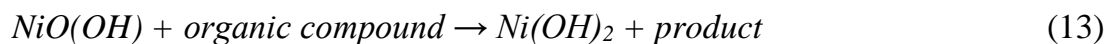
Шен и др. [72 – 74] подготовили серию катализаторов на основе палладия и обнаружили, что палладиевые катализаторы проявляют более высокую активность и стабильность в реакциях окисления этанола в щелочных растворах, по сравнению с платиновыми катализаторами. Они также показали, что включение таких оксидов, как NiO и Ce_2O_3 , в качестве подложек для палладиевых катализаторов, повышает активность катализаторов в реакциях окисления этанола. Улучшение активности объясняется расширением анти-отравляющей способности катализатора вследствие введения оксида.

На никелевом электроде окисление спиртов (метанола и этанола) наблюдается только на окисленной поверхности никеля, что хорошо согласуется с литературными

данными [20, 63, 75 – 76]. Окисление спиртов может протекать через взаимодействие с промежуточными продуктами образования гидроксидной пленки никеля в щелочном растворе. Образование этих промежуточных продуктов можно описать следующими уравнениями:



Имеется несколько подходов к описанию механизма окисления спиртов на никеле. Так в работе Флейшмана и сотр. [36] предложен механизм окисления спиртов при одновременном восстановлении Ni(III) до Ni(II), который описывается уравнением:



Чуть позже этот механизм был уточнен в работе [43] в свете новых экспериментальных данных.

В работе [62] для процесса окисления спиртов в области более положительных потенциалов предлагается механизм электрохимического окисления спирта на активных участках окисленной поверхности никеля согласно реакциям:



Каталитическое окисление этанола в щелочных растворах было исследовано на наночастицах никеля, нанесенных на подложки из различных материалов [77]. В частности, в работе [78] наночастицы никеля были электрокристаллизованы на радикале 4-нитроанилин (NA), монослойно посаженном на многослойную углеродную нанотрубку (MWCNT). Было проведено исследование структуры и характера катализатора Ni/NA/MWCNT и показано, что наночастицы никеля электроосаждены на поверхности MWCNT однородно и имеют размер 7,2 нм. Авторы установили, что такой комплексный катализатор проявляет отличную электрокаталитическую активность в реакциях окисления этанола в щелочной среде. Окисление этанола происходит в два этапа:

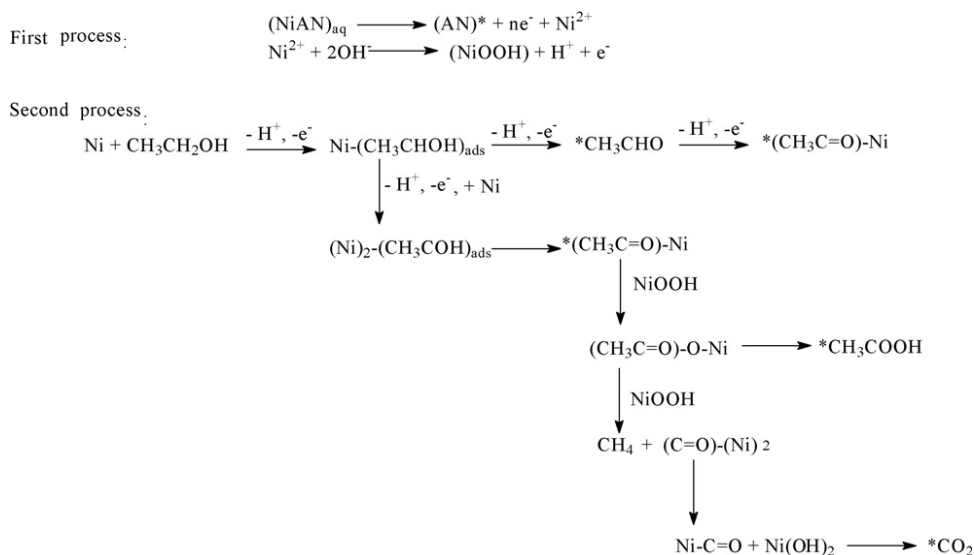


Рисунок 9. Окисление этанола в щелочной среде на Ni/NA/MWCNT катализаторе.

Из рис. 9 видно, что окисление этанола сопровождается преобразованием NiOOH в Ni(OH)₂ (что совпадает с работой [36]). NiOOH выступает в качестве электрокатализатора для процесса окисления этанола на комплексном катализаторе Ni/NA/MWCNT. Предложенный авторами катализатор Ni/NA/MWCNT может быть использован в качестве катализатора в DEFC.

Никель способствует повышению каталитической активности, как при его использовании в качестве подложки для двойных катализаторов – Pt-Ru/Ni [79], так и при его использовании в составе тройных катализаторов – Pt-Ni-Ru/C, Pt-Sn-Ni/C [80 – 81], и в виде окислов – NiO [82].

Как уже упоминалось ранее, в электрокаталитической активности электродов, содержащих никель, важную роль играет окислительно-восстановительная пара Ni(OH)₂/NiOOH. Поэтому большой интерес вызывает процесс перезарядки окислов никеля на поверхности электрода и его влияние на кинетику окисления спиртов.

1.2.5. Цель исследования и постановка его задач

Таким образом, из приведенной литературы видно, что вопрос замены платиновых катализаторов катализаторами с меньшим ее содержанием (двойные, тройные катализаторы на основе платины и металлов платиновой группы) в последние годы стоит очень остро. При этом, как видно из приведенной литературы, палладий, нанесенный на различные углеродные и никелевые подложки, может быть альтернативой платине и сплавам на ее основе в реакциях восстановления кислорода и

окисления спиртов (метанола и этанола). Важная роль отводится природе и состоянию подложки (субстрата/матрицы), на которую наносится палладий, а также выбору способа нанесения металла. Подложка в значительной степени определяет устойчивость частиц катализатора к агрегации, уровень омических потерь в активном слое, влияет на процессы массопереноса, связанные с подводом реагирующих молекул и отводом продуктов реакции, а также может влиять на константу скорости протекающей реакции. Особый интерес в качестве подложек для палладиевых катализаторов при электроокислении спиртов в топливных элементах представляют углеродные нанотрубки (CNT) и никель. Выбор CNT в качестве субстрата для палладиевых катализаторов обусловлен тем, что они имеют большую площадь активной поверхности и заметно прочнее обычного дисперсного углерода. Никель представляет интерес в связи с тем, что он характеризуется высокой коррозионной стойкостью и является сравнительно дешевым металлом. Особый интерес для нас представляют осадки никеля с высоким фактором шероховатости и хорошей механической прочностью. Приведенные работы показывают, что никель способствует повышению каталитической активности, как при его использовании в качестве подложки для двойных катализаторов (Pt-Ru/Ni), так и при его использовании в составе тройных катализаторов (Pt-Ni-Ru/C, Pt-Sn-Ni/C), и в виде окислов (NiO).

Цель работы заключалась в сопоставлении каталитических свойств палладиевых катализаторов, получаемых с помощью электрохимического осаждения металлического палладия, на различных подложках (углеродных и никелевых) и без них (чистый палладиевый электрод) в отношении реакций восстановления кислорода и окисления спиртов (метанола и этанола). Для достижения цели работы были поставлены следующие задачи:

1. Подобрать электролит для электроосаждения контролируемых количеств металлического палладия и изучить условия электрохимического осаждения последнего на различные углеродные (CNT, Vulcan), никелевые (Ni) и никель-медные (Ni-Cu) подложки.

2. Исследовать структуру полученных подложек и палладиевых катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии. Методом кривых заряжения оценить истинную площадь поверхности осажденного палладия, его коэффициент шероховатости, дисперсию и диаметр получаемых палладиевых частиц.

3. Охарактеризовать электрохимические свойства полученных палладиевых катализаторов и никелевых подложек методами циклической вольтамперометрии, импульсной хроноамперометрии, электрохимического импеданса и импульсным гальваностатическим методом.

4. Исследовать электрокаталитические свойства палладиевых катализаторов в отношении реакций восстановления кислорода и окисления спиртов (метанола и этанола). Сравнить полученные результаты с данными для платинового катализатора Е-ТЕК и чистого палладиевого электрода.

5. Установить истинную каталитическую активность электродов с осадками палладия на различных подложках в реакциях окисления метанола и этанола и сравнить с активностью чистого палладиевого электрода. На основании этих результатов выбрать наилучшую подложку для палладиевого катализатора, обладающую высокой механической прочностью, износостойкостью и повышающую каталитические свойства палладия в реакциях восстановления кислорода воздуха и окисления спиртов.

Глава 2 Объекты и методы исследования

Методика проведения эксперимента

2.1 Реактивы

Все используемые в работе растворы готовили с бидистиллированной водой. Для промывки ячейки и посуды, используемой в опыте, также применялась бидистиллированная вода. Инертный газ – аргон (ВЧ).

В работе были использованы следующие реактивы: соли – NiSO_4 , CuSO_4 , NiCl_2 (марки «чда»); NH_4Cl , NaCl , PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{gly})_2$, NaF , KCl (марки «хч»); щелочь – NaOH и KOH (марки «хч»); кислоты H_2SO_4 (марки «осч») и H_3BO_3 (марки «чда»); водный раствор аммиака (марки «чда»); 10%-ый спиртовой раствор Нафiona (Nafion, Dupont). В качестве дисперсных углеродных материалов использовали сажу (Vulcan XC-72), углеродные нанотрубки (CNT) диаметром 40 – 60 нм и длиной несколько мкм и углеродные нанотрубки, покрытые полианилином (CNT-PANI) (30 вес % PANI, толщина слоя 20 – 30 нм). Также был использован коммерческий катализатор Е-ТЕК (20 вес. % Pt на саже Vulcan XC-72).

2.2 Описание ячейки

Исследования проводили в герметичной трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами и возможностью пропускания инертного газа (аргона) через раствор. В качестве рабочего электрода использовали стеклографитовый электрод с нанесенным на него катализатором, вспомогательным электродом служила запаянная в стеклянную трубку платиновая проволока. Электрод сравнения – каломельный электрод в насыщенном растворе KCl (нас.к.э.), потенциал которого относительно потенциала нормального водородного электрода при 20°C равен 0,249 В. Все значения потенциала исследуемого электрода в работе приводятся относительно этого электрода сравнения.

Перед началом исследований ячейка в течение часа была выдержана в концентрированной серной кислоте и отмыта бидистиллятом. В дальнейшем, перед началом и по окончании опытов ячейка тщательно промывалась бидистиллятом.

2.3 Измерительная установка

Измерительная установка включала в себя потенциостат ПИ-50-1.1, программатор ПР-8, и двухкоординатный самописец и позволяла проводить исследования в различных режимах: гальваностатическом, потенциостатическом и потенциодинамическом при различной скорости развертки потенциала. Была использована также установка для вращающегося дискового электрода (в.д.э.) с различной скоростью вращения диска (от 350 до 5800 об/мин). В.д.э. представлял собой запрессованный в тефлон стеклографитовый стержень с площадью видимой рабочей поверхности диска 0,07 см², на который наносился исследуемый катализатор. Исследования проводили при комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Перед проведением измерений исследуемый раствор в течение получаса насыщали аргоном для удаления молекулярного кислорода. При съемке циклических вольтамперных (ЦВА) кривых аргон пропускали над исследуемым раствором. Записанные на самописце ЦВА кривые оцифровывались и в дальнейшем обрабатывались на компьютере.

Другой измерительной установкой, используемой в работе, был автоматический электрохимический комплекс Autolab PGSTAT 12 (Eco Chemie, Нидерланды), соединенный через интерфейс с персональным компьютером.

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) был использован для оценки поверхности полученных палладиевых каталитических слоев.

2.4 Используемые методы

В работе были использованы следующие методы:

1. Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)
2. Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС)
3. Метод вращающегося дискового электрода (в.д.э.)
4. Импульсный гальваностатический метод
5. Метод импульсной хроноамперометрии
6. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

2.4.1 Циклическая вольтамперометрия

Циклическая вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала нашла широкое распространение для исследования электродных процессов и первичной характеристики окислительно-восстановительных процессов на различных электродах. Метод заключается в регистрации зависимости тока от наложенного на стационарный рабочий электрод потенциала, изменяющегося во времени по линейному закону $E = E_{нач} \pm vt$ ($E_{нач}$ – начальный потенциал, v – скорость развертки потенциала, t – время).

Теория ЦВА развита достаточно детально для широкого круга электродных процессов [83 – 87]. В связи с этим, здесь целесообразно ограничиться иллюстрацией возможностей этого метода для анализа электродных процессов лишь в достаточно простом случае смешанной кинетики, отвечающей совместному лимитированию процесса стадией диффузии реагирующих частиц в растворе и собственно реакцией на поверхности электрода.

Начальный потенциал обычно выбирается таким образом, чтобы компоненты изучаемой редокс-системы не окислялись или не восстанавливались на электроде. Регистрируемый ток равен поляризационной емкости, умноженной на скорость развертки потенциала, а результирующая вольтамперная кривая имеет вид пика, высота которого и положение по шкале потенциалов являются характеристичными параметрами. Пикообразная форма вольтамперограмм объясняется эффектами обеднения приэлектродного слоя раствора электроактивным веществом в процессе массопереноса. Ток пика зависит не только от концентрации вещества (C), но и от числа электронов, участвующих в переносе заряда (z), площади поверхности электрода (S) и факторов, которые влияют на градиент концентрации, а именно – коэффициента диффузии (D) и скорости развертки (v):

$$I_{\text{пик}}^p = \text{const} \frac{z\sqrt{(\alpha z)F^3}}{\sqrt{RT}} S\sqrt{DC}\sqrt{v}, \quad (18)$$

где αz – кажущийся коэффициент переноса, F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Как видно из уравнения (18) ток пика должен быть пропорционален концентрации восстанавливающегося вещества и квадратному корню из скорости развертки потенциала. Положение пика по шкале потенциалов характеризует природу реагирующего вещества и не зависит от его концентрации, в то время как высота пика

позволяет судить о концентрации вещества. Чувствительность определения возрастает пропорционально корню квадратному из скорости развертки v и числу электронов z , участвующих в электродной реакции в степени $3/2$. Использование развертки в обратном направлении очень ценно для установления механизма электродных процессов. Если электрохимический процесс, протекающий на поверхности электрода, является обратимым, то при обратном направлении развертки восстановленное вещество может быть окислено в исходное соединение, и циклическая вольтамперограмма такой системы будет характеризоваться равновысокими пиками окисления и восстановления:

$$E_p^k = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2} - 1,1 \frac{RT}{zF}, \quad (19)$$

$$E_p^a = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right)^{1/2} + 1,1 \frac{RT}{zF} \quad (19)^*$$

При этом разность потенциалов пиков катодного (E_p^k) и анодного (E_p^a) процессов будет равна:

$$E_p^k - E_p^a = -2,2 \frac{RT}{zF} = -\frac{56}{z}, (mB) \quad (20)$$

Для случая необратимого протекания реакции разность потенциалов пиков катодного и анодного процессов будет некоторая величина, являющаяся сложной функцией параметров электрохимической стадии k_s , α , z и скорости развертки v :

$$E_p^k = E^0 - \frac{RT}{\alpha z_\alpha F} \left(0,780 + \ln \left(\frac{\alpha z_\alpha F D v}{RT} \right)^{1/2} - \ln k_s \right), \quad (21)$$

где k_s – гетерогенная константа скорости, z_α – число электронов, участвующих в скорости определяющей стадии переноса заряда.

При данной величине гетерогенной константы скорости k_s разность между потенциалами катодного и анодного пиков увеличивается с увеличением скорости развертки потенциала. При этом потенциал пика при необратимом протекании реакции будет линейно зависеть от логарифма скорости развертки потенциала.

2.4.2 Электрохимическая импедансная спектроскопия

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), заключающаяся в измерении полного сопротивления электрохимической системы (импеданса) в условиях переменного напряжения, является мощным методом для исследования кинетики процессов переноса заряда в различных электрохимических системах. Если к электроду

приложить переменное напряжение постоянной частоты $U(t) = U_m \sin(\omega t)$, то через него будет протекать ток:

$$I(t) = I_m \sin(\omega t + \theta), \quad (22)$$

где θ – разность фаз между напряжением и током,

U_m и I_m – амплитуды синусоидального напряжения и тока, соответственно. Тогда импеданс Z можно определить как:

$$Z = U(t)/I(t) = Z' + jZ'', \quad (23)$$

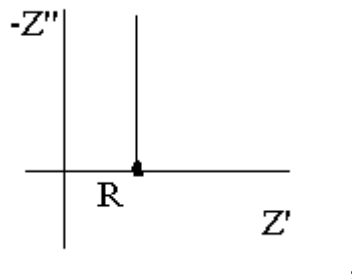
где $j = (-1)^{1/2}$ – мнимая единица,

Z' и Z'' – реальная и мнимая составляющие Z , соответственно.

Для обработки данных импеданса лучше всего использовать метод комплексной плоскости, на которой импеданс можно представить в виде зависимостей Z'' от Z' (обычно называемых диаграммами Найквиста). В частности, для последовательной цепи с постоянными сопротивлением R и емкостью C выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} Z' &= R, \\ Z'' &= -1/\omega C, \end{aligned} \quad (24)$$

что позволяет определять емкость при переменных частотах накладываемого напряжения. Поэтому соответствующая диаграмма Найквиста имеет вид:



а значение емкости определяется из угла наклона зависимости мнимой составляющей $-Z''$ от частоты ω .

В случае более сложных соединений соответствующие результаты для импеданса имеют менее прозрачный характер (см., например, работу [88]).

2.4.3 Метод вращающегося дискового электрода

Согласно уравнению Левича-Коутецкого общая плотность тока I на в.д.э. включает как чисто кинетическую плотность тока I_k , так и плотность предельного диффузионного тока двойного слоя I_d , определяемую массопереносом к в.д.э.

$$1/I = 1/I_k + 1/I_d, \quad (25)$$

где I_d может быть рассчитана по уравнению Левича:

$$I_d = 0,62nFD^{2/3} \nu^{-1/6} C_o \omega^{1/2} = BC_o \omega^{1/2}, \quad (26)$$

D и ν – коэффициент диффузии реагента и кинематическая вязкость электролита, соответственно, C_o – концентрация реагента в электролите, а ω – скорость вращения дискового электрода в рад/с.

$$1/I = 1/I_k + 1/BC_o \omega^{1/2} \quad (27)$$

График зависимости, построенной в координатах Левича-Коутецкого ($1/I - 1/\omega^{1/2}$), позволяет разделить диффузионный и кинетический токи. График такой зависимости должен представлять собой прямую линию, наклон которой определяется диффузионным током, а отрезок, отсекаемый этой прямой на оси абсцисс, равен обратной величине кинетического тока $1/I_k$.

2.4.4 Импульсный гальваностатический метод

Импульсный гальваностатический метод используется для изучения строения двойного электрического слоя. Проводится съемка импульсных гальваностатических $E(t)$ – кривых и изменяется величина гальваностатических импульсов. Из начальных участков $E(t)$ – кривых можно определить значения производной $(dE/dt)_{t=0}$ и по уравнению 28 рассчитать значение емкости (C , Ф/см²):

$$C = - \frac{I/s}{(dE/dt)_{t=0}}, \quad (28)$$

где I – сила тока (А), а s – размер видимой поверхности электрода.

Таким способом можно охарактеризовать шероховатость получаемых электродов, как было проведено в работе [89]. Постоянство емкости электрода в использованном интервале гальваностатических импульсов свидетельствует о том, что определяемые значения емкости отвечают зарядению двойного электрического слоя и не осложнены протеканием фарадеевских процессов.

2.4.5 Метод импульсной хроноамперометрии

В простейшем варианте этого метода на электрод накладывается импульс потенциала и анализируется зависимость тока от времени, где протеканием фарадеевских процессов уже нельзя пренебречь. В зависимости от типа исследуемой системы и характера лимитирования соответствующей электродной реакции эта методика позволяет оценить кинетические параметры процесса.

2.4.6 Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовался для оценки морфологии поверхности приготовленных никелевых и палладиевых электродов. Исследования были проведены на сканирующем электронном микроскопе YSM-6390LA японской фирмы YEOL в центре коллективного пользования БИН РАН.

Сканирующая/растровая электронная микроскопия (СЭМ/РЭМ/SEM) является одним из наиболее широко используемых методов диагностики наноматериалов и наноструктур. В технологии СЭМ изображение формируется сигналами, которые генерируются последовательно по мере того, как тонко сфокусированный пучок электронов сканирует поверхность образца. Предел разрешения сканирующего электронного микроскопа ограничен рассеянием электронов и приближается к нескольким нанометрам, а увеличение варьируется от ~ 10 до 300000. СЭМ не только предоставляет сведения о топографии поверхности, как обычные оптические микроскопы, но и обеспечивает информацию о химическом составе приповерхностной области.

2.5 Приготовление рабочих электродов

2.5.1 Методика нанесения каталитического слоя E-TEK на дисковый стеклографитовый электрод

Нанесение каталитического слоя на рабочий электрод проводилось согласно методике, описанной в работе [90]. Подготовка стеклографитового электрода для всех экспериментов проводилась по следующей технологии: сначала электроды предварительно полировали до зеркального блеска, затем выдерживали в течение 1 часа в концентрированном растворе щелочи (4 М NaOH) и тщательно промывали бидистиллятом. Навеску 2 мг катализатора *E-TEK* перемешивали с 2 мл бидистиллята в течение 1 часа на ультразвуковой установке. Затем по 10 мкл полученной суспензии *E-TEK* наносили на стеклографитовые электроды и высушивали при температуре 50° С до испарения воды. На полученный слой катализатора наносили по 10 мкл раствора протонпроводящего полимера Нафион и снова высушивали при 50° С. После испарения воды электроды выдерживали не менее суток при комнатной температуре для получения прочного каталитического слоя.

Пленка Нафиона является ионообменной мембраной. Она представляет собой полимерную перфторированную сульфокислоту и состоит из сплошного гидрофобного каркаса из $-(CF_2)_n$ групп с вкраплением определенного количества гидрофильных участков, содержащих сульфоновую группу $-SO_3H$. Гидрофобный каркас обеспечивает очень высокую химическую стойкость, что способствует увеличению срока службы топливных элементов примерно на 2-3 порядка. При надлежащем увлажнении мембраны сульфоновые группы диссоциируют и обеспечивают относительно высокую протонную проводимость мембраны [1].

Для получения результатов, сопоставимых с данными, приведенными в работе [90], был нанесен каталитический слой *E-TEK* с содержанием платины 28 мкг_г/см². Для этого на стеклографитовый электрод диаметром 3 мм с площадью поверхности 0,07 см² наносили 10 мкл суспензии, с содержанием катализатора 1 мг_{катал}/мл. Как было показано в работе [90] ее авторами, тонкий слой Нафиона (< 5 мкм) хорошо удерживает слой катализатора на электроде и не вносит осложнений, связанных с диффузионными ограничениями в слое полимерной пленки. Расчет концентрации раствора Нафиона, необходимой для получения определенной толщины пленки, проводился с учетом

площади электрода ($0,07 \text{ см}^2$) и плотности пленки Нафiona (2 г/см^3 [91]. Слой катализатора на рабочем электроде покрывали пленкой Нафiona толщиной $\sim 0,5 \text{ мкм}$. Для этого на электрод с катализатором наносили аликвоту 10 мкл разбавленного раствора Нафiona (10 мкл 10%-ного раствора Нафiona в 1 мл бидистиллята).

2.5.2 Процедура подготовки вращающегося дискового электрода для получения на нем подложек из различных углеродных материалов

На вращающийся дисковый электрод наносили каталитические слои по методике [90]. Навеску (2 мг) используемого углеродного материала перемешивали с определенным количеством (1 мл) бидистиллята и гомогенизировали суспензию $\sim 1 \text{ час}$ в ультразвуковой ванне. Затем аликвоту (10 мкл) суспензии наносили на электрод и сушили его при 50° C до испарения воды. На высушенный электрод наносили аликвоту (10 мкл) раствора протонпроводящего полимера Нафiona, приготовленного разбавлением 10 мкл 10%-го спиртового раствора Нафiona в 1 мл бидистиллята, и снова высушивали под лампой. Концентрация раствора Нафiona была рассчитана для получения толщины пленки $\sim 0,5 \text{ мкм}$. В качестве дисперсных углеродных материалов были использованы сажа *Vulcan XC-72* (далее для краткости опустим XC-72 и будем обозначать *Vulcan*), углеродные нанотрубки (*CNT*) диаметром $40 - 60 \text{ нм}$ и длиной несколько мкм и углеродные нанотрубки, покрытые полианилином (*CNT-PANI*) (30 вес% PANI, толщина слоя $20 - 30 \text{ нм}$).

2.5.3 Осаждение палладия на дисперсные углеродные материалы из раствора, содержащего глицинатно-хлоридные комплексы палладия(II)

На подготовленный указанным выше способом стеклографитовый электрод с подложкой из различных углеродных материалов электрохимически наносили небольшие количества металлического палладия из раствора следующего состава: $5 \cdot 10^{-4} \text{ М Pd(gly)}_2 + 10^{-2} \text{ М Hgly} + 1 \text{ М NaCl}$ ($\text{pH}=3$). Глицинатно-хлоридные комплексы палладия(II) $\text{Pd(Hgly)}_2\text{Cl}_2$ получали по методике, описанной в работе [92]. Осаждение палладия проводили в потенциодинамическом режиме при сканировании потенциала в интервале от $0,3 \text{ В}$ до $-0,1 \text{ В}$ при вращении дискового электрода и скорости развертки потенциала, равной $0,005 \text{ В/с}$. По количеству электричества, пропущенного в ходе электроосаждения в условиях практически 100%-ного выхода по току, было рассчитано количество осажденного на электрод палладия. В результате использования подобной

процедуры были получены палладиевые электроды на разных дисперсных углеродных подложках: *Vulcan* – *Vulcan/Pd*, на углеродных нанотрубках – *CNT/Pd* и на углеродных нанотрубках с полианилином – *CNT-PANI/Pd*.

2.5.4 Осаждение пористого никеля. Получение пористых никелевых покрытий различной толщины

В работе были изготовлены и исследованы покрытия из пористого никеля, полученные электрохимически на стеклографитовых электродах по двум различным методикам, описанным в [19] и [21]. По методике [21] сплав Ni-Cu осаждали из раствора $1 \text{ M NiSO}_4 + 0,01 \text{ M CuSO}_4 + 0,5 \text{ M H}_3\text{BO}_3$ в потенциостатическом режиме как без вращения электрода, так и с вращением электрода при $E = -0,8 \text{ В}$, пропуская количество электричества $\sim 0,05 \text{ Кл/см}^2$. Далее в этом же растворе проводили анодное вытравливание меди при постоянном потенциале $E = 0,5 \text{ В}$ и по количеству прошедшего электричества рассчитывали количество растворившейся меди. Соотношения Ni:Cu в сплавах, полученных при разных потенциалах осаждения, приведены в работе [21] и использованы для оценки состава получившихся после вытравливания меди сплавов. Полученный нами после вытравливания меди сплав содержал $\sim 300 \text{ мкг/см}^2$ никеля и меди. В дальнейшем подложку, полученную по этой методике, будем называть *Ni-Cu*.

По методике [19] пористый никель осаждали на вращающийся стеклографитовый электрод из растворов (а) $0,2 \text{ M NiCl}_2 + 2 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ и (б) $0,2 \text{ M NiCl}_2 + 4 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ в гальваностатическом режиме при различном времени осаждения и разной плотности тока (100, 170 и 500 секунд при плотности тока $0,1 \text{ А/см}^2$, в течение 100с при $0,05$ и $1,40 \text{ А/см}^2$). Как было установлено авторами в этой работе, при таких условиях электроосаждения, благодаря совместному разряду ионов аммония как доноров протонов, образуются высокопористые металлические матрицы никеля с большим фактором шероховатости и хорошей механической прочностью. Используя данные работы [19] по определению доли тока, затрачиваемой на процесс осаждения никеля в этих условиях, было оценено количество осажденного никеля. Оно составило 1,3; 2,6; 4,4; 5,2; 13 и $32,8 \text{ мг/см}^2$ в зависимости от плотности тока и времени осаждения. В дальнейшем подложки, полученные по этой методике, будем называть *Ni*.

2.5.5 Осаждение палладия на подложку из пористого никеля из растворов, содержащих смешанные глицинатно-хлоридные и аммиачные комплексы палладия(II)

На стеклографитовый электрод, с предварительно осажденным на него пористым никелем, проводили осаждение палладия из раствора 10^{-3} М $\text{Pd}(\text{gly})_2 + 10^{-3}$ М $\text{Hgly} + 1$ М NaCl (рН=4,0). Как было показано в работе [93] в растворе данного состава палладий(II) преимущественно находится в виде смешанных глицинатно-хлоридных комплексов, которые восстанавливаются со 100%-выходом по току без сопровождающего катодного выделения водорода. Кроме того, осаждение палладия на никелевые подложки проводилось из раствора $5 \cdot 10^{-3}$ М $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 1$ М $\text{NH}_3 + 0,1$ М $\text{NaF} + 0,1$ М NaOH (рН=12,8). Проведенные исследования [89] показали, что при рН=12,8 наблюдается 100%-выход по току без осложнений, вызванных адсорбцией и абсорбцией водорода палладием. Таким образом, по количеству электричества, пропущенного при электроосаждении, можно рассчитать количество осажденного на электрод палладия.

Осаждение палладия на никелевые подложки проводили на вращающемся электроде в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,005 В/с и изменении потенциала в диапазоне от 0,15 В до –0,25 В (для растворов, содержащих смешанные глицинатно-хлоридные комплексы палладия(II)) и в диапазоне от –0,5 В до –1,0 В (для растворов, содержащих аммиачные комплексы палладия(II)).

При разном числе циклов сканирования потенциала были получены электроды с различным содержанием металлического палладия в каталитическом слое. По величине площади под кривой осаждения палладия было рассчитано количество электричества, пошедшее на осаждение палладия (Q , мкКл), а из него, по формуле (29) была рассчитана масса палладия, осевшего на пористый никелевый электрод (m , мкг):

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F}, \quad (29)$$

где M – молекулярная масса палладия ($M = 106,4$ г/моль), z – число участвующих в процессе электронов ($z = 2$), F – постоянная Фарадея.

Глава 3 Экспериментальные результаты

3.1 Сравнительное исследование адсорбционной и каталитической активности осадков палладия на различных углеродных подложках

3.1.1 Кривые заряжения электродов с осадками палладия на различных подложках (*Vulcan*, *CNT*, *CNT-PANI*), полученные в кислых и щелочных растворах

Циклические вольтамперные кривые (ЦВА), полученные в данной работе, можно разделить на два типа. К первому типу будут относиться ЦВА кривые, которые снимались на палладиевом электроде в кислом и щелочном растворах при различных скоростях развертки потенциала и при циклировании в интервале потенциалов от выделения водорода до выделения кислорода в фоновом растворе электролита и инертной атмосфере (аргон). Такие кривые в дальнейшем мы будем называть «кривые заряжения». Ко второму типу будем относить ЦВА кривые, отвечающие уже протеканию дополнительных процессов, таких как электровосстановление кислорода и электроокисление спиртов. Для данного типа кривых мы оставим обозначение «циклические вольтамперные кривые» (ЦВА-кривые).

В работе [94] было установлено, что монослойное заполнение адсорбированными атомами кислорода на палладии образуется при потенциале 1,3 В относительно потенциала равновесного водородного электрода в растворе 1 М H_2SO_4 . Предложенный в этой работе метод определения истинной поверхности палладия является простым и удобным и часто используется при исследованиях, проводимых на палладиевых электродах [95 – 96]. Поэтому циклические вольтамперные кривые, снятые в 0,5 М растворе H_2SO_4 на палладиевом электроде позволяют оценить величину истинной поверхности палладия по количеству электричества, затрачиваемому на снятие монослоя адсорбированного на поверхности палладия атомарного кислорода, поскольку на одном атоме палладия адсорбируется один атом кислорода.

Перед съемкой кривых заряжения на всех палладиевых электродах проводили предварительную электрохимическую очистку поверхности палладия за счет циклирования потенциала палладиевого электрода в потенциодинамическом режиме в течение 20 минут в интервале потенциалов от выделения водорода до выделения кислорода. После этого проводили съемку кривых заряжения в кислом (0,5 М растворе

H₂SO₄) и щелочном (1 М КОН) растворах при различных скоростях развертки потенциала (0,05; 0,02 и 0,01 В/с) в интервале потенциалов от 0 до 1,3 В относительно потенциала обратимого водородного электрода в исследуемом растворе. Все измерения проводились в инертной атмосфере (аргон). Все значения потенциала исследуемого электрода в работе в дальнейшем (как уже упоминалось ранее) приводятся относительно каломельного электрода в насыщенном растворе KCl (нас.к.э.), потенциал которого относительно потенциала нормального водородного электрода при 20° С равен 0,249 В. В кислом растворе измерения проводили при циклировании потенциала от —0,2 до 1,1, в щелочном растворе при цикловании потенциала от —1,0 до 0,3 В. Из кривых заряжения, полученных при различных скоростях развертки потенциала, по величине площади под пиком снятия монослоя адсорбированного кислорода были определены следующие параметры:

1. Q_O — количество электричества, затрачиваемое на снятие монослоя адсорбированного на поверхности палладия атомарного кислорода (мкКл);
2. n_{Pd} — число поверхностных атомов палладия;
3. $S_{ист}$ — истинная площадь поверхности палладия (см²);
4. K — коэффициент шероховатости электрода (К);
5. D — дисперсия частиц палладия (%).

Расчет количества поверхностных атомов палладия проводили по формуле:

$$n_{Pd} = Q_O N_A 10^{-6} / 2 F = Q_O 3,12 \cdot 10^{12}, \quad (30)$$

где N_A — число Авогадро, F — постоянная Фарадея.

Площадь истинной поверхности палладия $S_{ист}$ рассчитывали по уравнению

$$S_{ист} = Q_O / 420, \quad (31)$$

с учетом того, что на образование монослоя кислорода на 1 см² поверхности затрачивается 420 мкКл электричества [96].

Коэффициент шероховатости K рассчитывали как отношение истинной площади поверхности палладия к видимой:

$$K = S_{ист} / S_{вид} \quad (32)$$

Дисперсию осажденных частиц палладия (D), т.е. отношение числа поверхностных атомов палладия к общему числу атомов палладия находили с учетом количества электричества, затраченного на электроосаждение палладия.

Оценить средний размер палладиевых частиц в каталитическом слое можно аналогично тому, как это было предложено и проведено в работе [97]. Исходя из предположения, что металлические частицы представляют собой сферы одинакового диаметра по уравнению

$$d = 6 m_{Pd} / \rho S_{\text{учст}} , \quad (33)$$

где d – средний диаметр частиц палладия, m_{Pd} – масса электроосажденного палладия, отнесенная к 1 см^2 видимой поверхности электрода, а ρ – плотность металлического палладия, равная $\rho = 11,4 \text{ г/см}^3$ [98], была проведена оценка среднего диаметра частиц палладия, результаты которой приведены в табл. 2. Проведенная оценка показала, что средний диаметр палладиевых частиц в каталитическом слое колеблется от 0,47 до 0,67 мкм в зависимости от содержания палладия на электроде и подложки. Более мелкие частицы палладия были получены при меньшем содержании палладия.

Кривые заряжения (стабильные циклы), полученные при скорости развертки потенциала 0,05 В/с в 0,5 М растворе H_2SO_4 на различных электродах приведены на рис. 10. На рис. 11 показаны зависимости, снятые в 0,5 М растворе H_2SO_4 при разных скоростях развертки потенциала на электроде *Vulcan/Pd*.

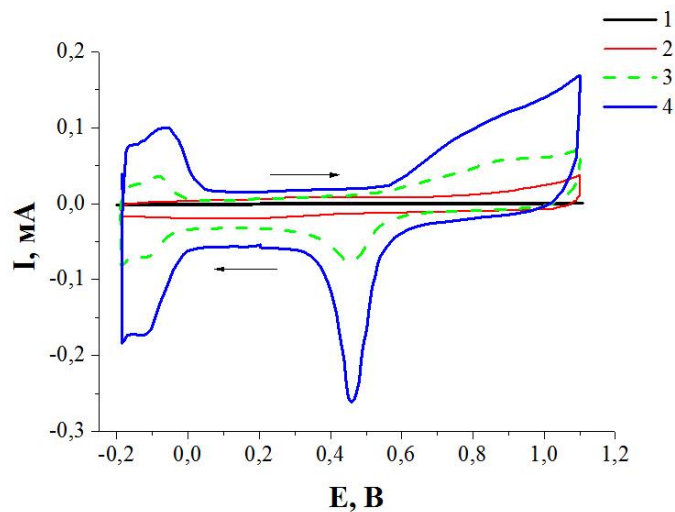


Рисунок 10. Кривые заряжения, которые были получены при скорости развертки потенциала 0,05 В/с в 0,5 М растворе H_2SO_4 на разных электродах: 1 – стеклографит; 2 – *Vulcan*; 3 – *Vulcan/Pd* с содержанием палладия 24 мкг/см²; 4 – *Vulcan/Pd* с содержанием палладия 112 мкг/см².

На этом рисунке и в дальнейшем на всех последующих стрелками обозначено направление изменения потенциала.

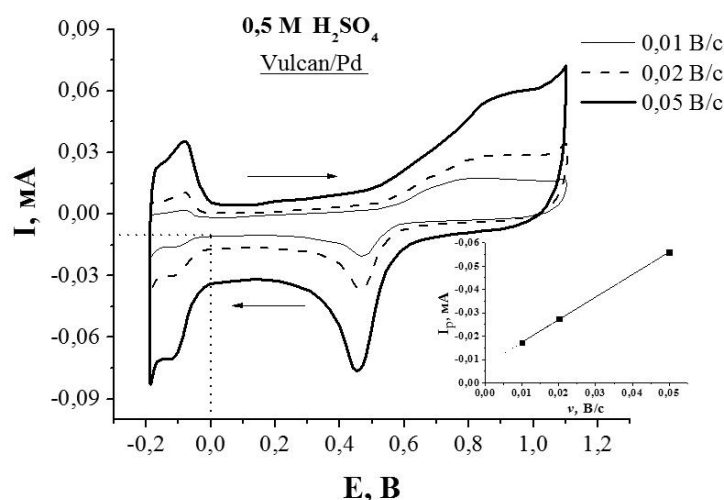


Рисунок 11. Кривые заряжения, снятые в 0,5 М растворе H_2SO_4 на электроде *Vulcan/Pd* с содержанием палладия 24 мкг/см^2 при разных скоростях развертки потенциала. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$).

На стеклографите и на подложке *Vulcan* в исследованной области потенциалов никаких электрохимических процессов не протекает, в то время как на палладиевых электродах *Vulcan/Pd* наблюдаются четкие пики адсорбции-десорбции атомарного водорода и кислорода, которые характеризуют активную поверхность палладиевого электрода. Увеличение количества осажденного на электрод палладия, как видно из рис. 10, приводит к росту активной поверхности палладия и, соответственно, к росту пиков адсорбции-десорбции водорода и кислорода, практически пропорциональному скорости развертки потенциала. Важно уточнить, что под кислородным током понимается не абсолютное значение тока в пике, а разность между токами в двойнослойной области и абсолютным кислородным током в пике.

Параметры, определённые из кривых заряжения, снятых в 0,5 М растворе H_2SO_4 и 1 М растворе KOH (см. рис. 15, 16) на палладиевых электродах *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* с разным содержанием палладия, приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Электрод	Содержание Pd, мкг/см ²	Q_o , мкКл	n_{Pd} $\times 10^{14}$	$S_{уст}$, см ²	D %	K	d , мкм
<i>измерения в 0,5 М растворе H₂SO₄</i>							
<i>Vulcan/Pd</i>	112	370	11,50	0,88	2,59	12,57	0,67
	31	146	4,56	0,35	3,21	5,00	0,47
	24	113	3,53	0,27	3,66	3,86	0,46
<i>CNT/Pd</i>	20	80	2,50	0,19	3,02	2,72	0,59
	17	65	2,03	0,15	3,43	2,21	0,57
<i>измерения в 1 М растворе KOH</i>							
<i>Vulcan/Pd</i>	35	153	4,77	0,36	3,04	5,20	0,51
	20	102	3,24	0,24	3,82	3,47	0,44
<i>CNT/Pd</i>	21	94	2,93	0,22	2,89	3,14	0,50
	19	75	2,34	0,18	3,14	2,55	0,56

Из данных, приведенных в таблице, видно, во-первых, что результаты определений размеров палладиевых частиц в кислой и щелочной средах при близких содержаниях палладия хорошо согласуются друг с другом. Во-вторых, как на электродах *Vulcan/Pd*, так и на электродах *CNT/Pd* с увеличением содержания палладия в каталитическом слое существенно возрастает коэффициент шероховатости палладиевого электрода, в то время как дисперсия частиц палладия уменьшается. Катализатор на подложке *CNT* имел несколько более крупные частицы палладия, чем катализатор на подложке *Vulcan*.

На рис. 12 приведены кривые заряжения, полученные на электродах *Vulcan/Pd* с разным содержанием палладия. Видно, что увеличение количества осажденного на электрод палладия приводит к росту активной поверхности палладия и, соответственно, к росту пиков адсорбции-десорбции водорода и кислорода.

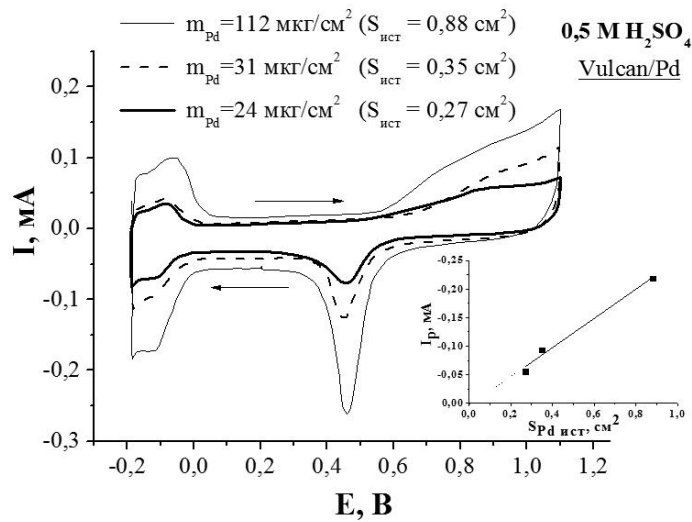


Рисунок 12. Кривые заряжения, полученные в растворе 0,5 М H_2SO_4 при скорости развертки потенциала 0,05 В/с на электродах Vulcan/Pd с разным содержанием палладия. На врезке представлена зависимость кислородного тока пика от истинной площади палладиевого электрода ($I_p - S$), практически совпадающая с пропорциональной.

Аналогичные измерения в кислом растворе были проведены на палладиевом катализаторе с подложкой CNT (содержание палладия в каталитическом слое 17 мкг/см^2) и на коммерческом катализаторе E-TEK с содержанием платины в каталитическом слое 28 мкг/см^2 . Кривые заряжения представлены ниже, на рис. 13 и 14. Зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала (вставки к рис. 13 и 14) была близкой к пропорциональной.

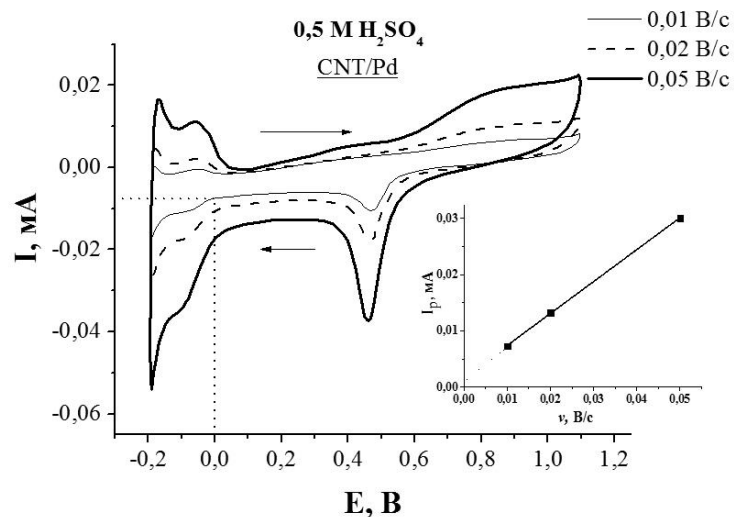


Рисунок 13. Кривые заряжения, полученные в растворе 0,5 М H_2SO_4 на электроде CNT/Pd при различных скоростях развертки потенциала. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$).

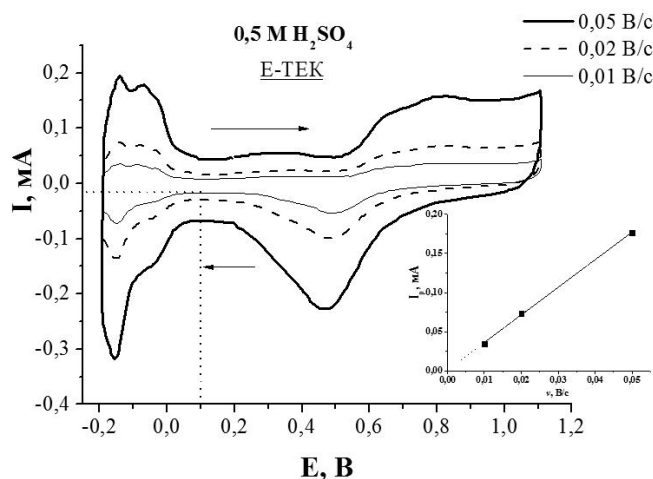


Рисунок 14. Кривые заряжения, полученные в 0,5 М растворе H_2SO_4 на электроде E-TEK ($S_{\text{плост}} = 1,49 \text{ см}^2$) при различных скоростях развертки потенциала. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$).

На рис. 13, 14 пунктирными линиями отмечены потенциалы и отвечающие им токи заряжения, которые будут использоваться в дальнейшем при обсуждении данных по электровосстановлению кислорода на соответствующих электродах (см. раздел 3.1.2).

Кривые заряжения в щелочном 1 М растворе KOH получали по той же процедуре, что и в кислом 0,5 М растворе H_2SO_4 . Так, на рис. 15 – 17 приведены кривые заряжения, полученные в щелочном 1 М растворе KOH при разных скоростях развертки потенциала на палладиевом электроде с подложкой *Vulcan* (рис. 15), с подложкой *CNT* (рис. 16) и на коммерческом катализаторе E-TEK с содержанием платины в каталитическом слое 28 мкг/см^2 (рис. 17).

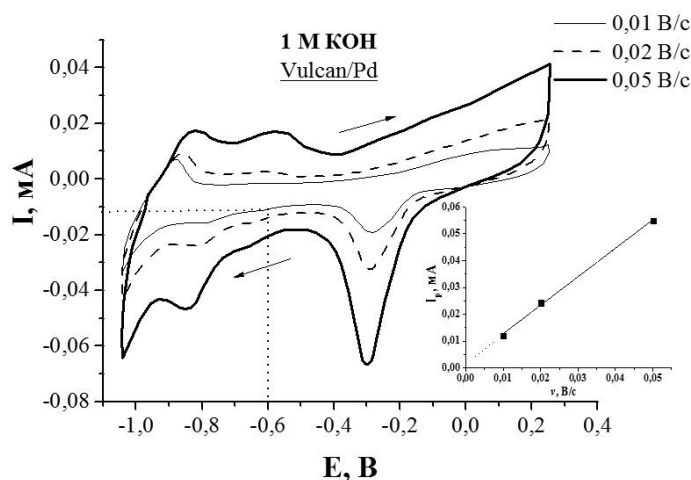


Рисунок 15. Кривые заряжения, полученные в 1 М растворе KOH на *Vulcan/Pd* (при содержании палладия в каталитическом слое 20 мкг/см^2) при различных скоростях развертки потенциала. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$).

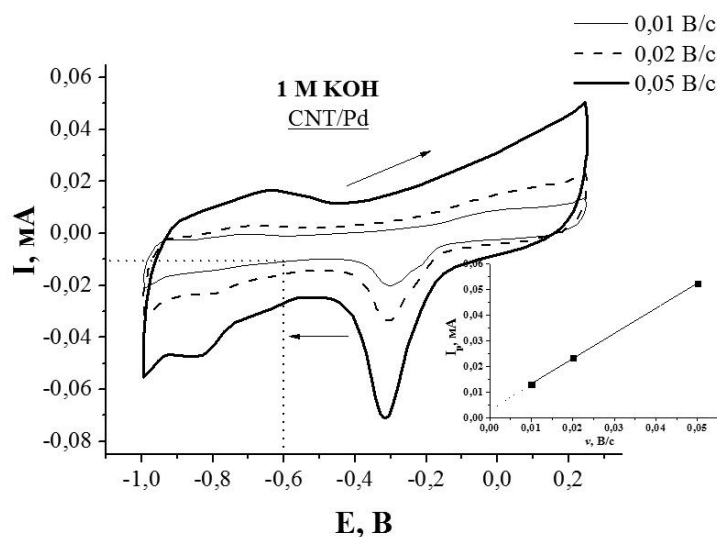


Рисунок 16. Кривые заряжения электрода CNT/Pd с содержанием палладия в каталитическом слое 21 мкг/см^2 , полученные в 1 М КОН при разных скоростях развертки потенциала. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$).

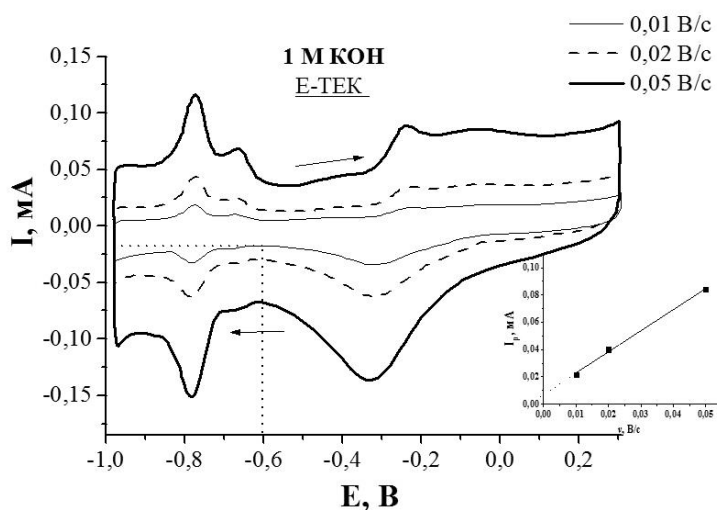


Рисунок 17. Кривые заряжения, полученные в 1 М растворе КОН на электроде E-ТЕК ($S_{\text{рискт}} = 0,74 \text{ см}^2$) при различных скоростях развертки потенциала. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$).

Как и на рис. 13, 14, на представленных выше рис. 15 – 17 пунктиром отмечены потенциалы и отвечающие им токи заряжения, использованные в разделе 3.1.2. для обработки результатов по электровосстановлению кислорода. Из этих рисунков видно, что и на палладиевом, и на платиновом катализаторах как в кислых, так и в щелочных растворах обнаруживаются пики адсорбции-десорбции атомарного водорода и кислорода, которые растут с увеличением скорости развертки потенциала. При этом

зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала была близкой к пропорциональной.

На рис. 18 приведены кривые заряжения, полученные в щелочном растворе на электродах *Vulcan/Pd* с различным содержанием палладия при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

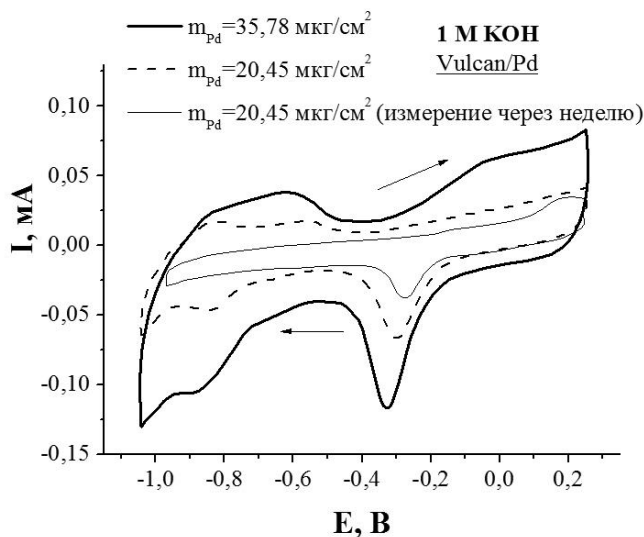


Рисунок 18. Кривые заряжения, полученные на электродах *Vulcan/Pd* с различным содержанием палладия при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

На этом рисунке необходимо обратить внимание на то обстоятельство, что адсорбционная способность каталитического слоя существенно уменьшилась для кривой заряжения, снятой повторно на том же электроде через неделю после первоначального его исследования. Скорее всего, это связано с отравлением поверхности палладия в ходе проводимых исследований, а также с возможной агломерацией частиц палладия или с осыпанием дисперсного каталитического слоя.

На рис. 19 приведены кривые заряжения для палладиевого электрода *CNT-PANI/Pd* и подложки *CNT-PANI* без осажденного палладия, полученные в 0,5 М растворе серной кислоты при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

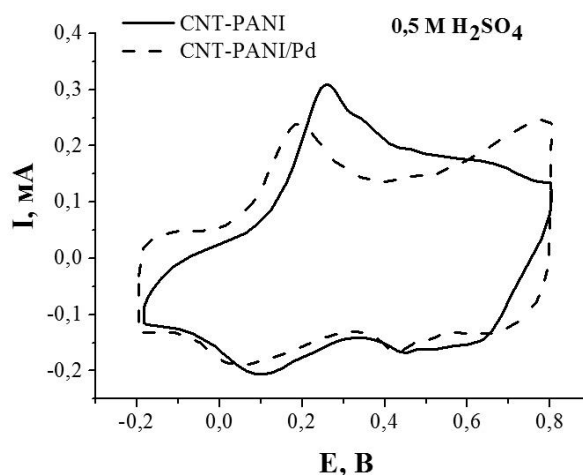


Рисунок 19. Кривые заряжения, полученные при скорости развертки потенциала 0,05 В/с на разных электродах.

Видно, что на подложке из углеродных нанотрубок, покрытых слоем полианилина (*CNT-PANI*), наблюдаются большие токи, связанные с протеканием редокс-процессов в полианилиновой пленке. На фоне этих больших токов токи, отвечающие процессам адсорбции-десорбции водорода и кислорода на поверхности палладия, слабо различимы.

На рис. 20 и 21 приведены кривые заряжения для электродов *CNT-PANI* и *CNT-PANI/Pd*, снятые при разных скоростях развертки потенциала в растворе 1 М КОН. Видно, что при осаждении палладия на подложку *CNT-PANI* форма кривых заряжения меняется, однако, так же как и на кривых заряжения, полученных в кислом растворе, пики адсорбции-десорбции водорода и кислорода на палладиевом электроде *CNT-PANI/Pd* в щелочном растворе плохо заметны на фоне больших токов редокс-процессов, протекающих в пленке полианилина.

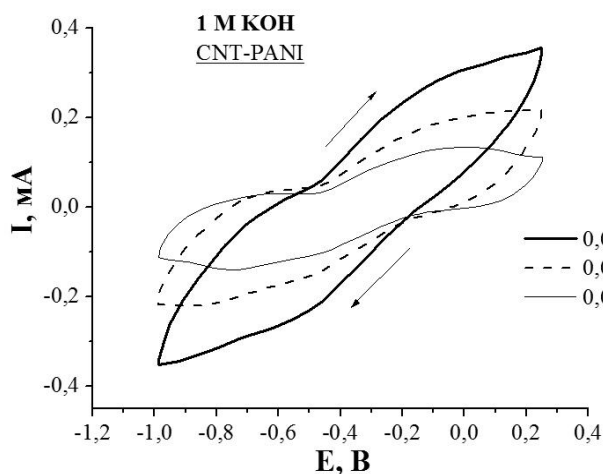


Рисунок 20. Кривые заряжения, полученные на подложке *CNT-PANI* при различных скоростях развертки потенциала.

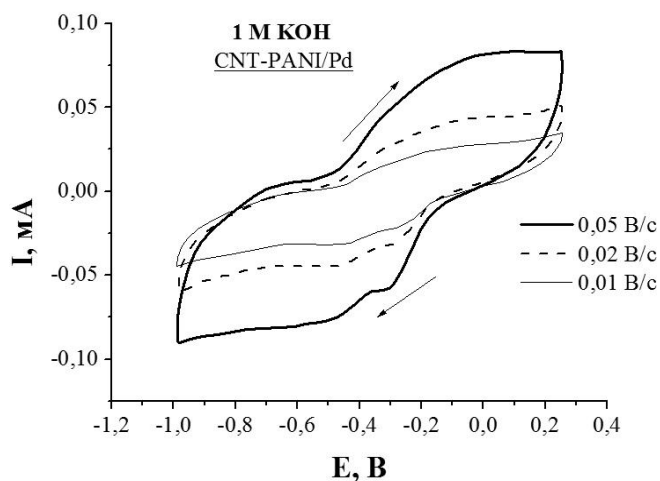


Рисунок 21. Кривые заряжения, полученные на электроде *CNT-PANI/Pd* при различных скоростях развертки потенциала.

Из полученного материала следует, что электроды *CNT-PANI/Pd* рассматривать в дальнейшем нецелесообразно, т.к. емкостные токи самой подложки *CNT-PANI* вносят значительный вклад.

3.1.2 Реакции восстановления кислорода

Для исследования каталитической активности платиновых и палладиевых электродов была использована методика вращающегося дискового электрода (в.д.э.), предложенная ранее в [99] и усовершенствованная затем в [90]. Она широко используется и в настоящее время при исследованиях реакций окисления водорода и восстановления кислорода на дисперсных катализаторах, иммобилизованных на саже *Vulcan* [100].

В данном исследовании была изучена каталитическая активность полученных платиновых и палладиевых электродов в реакции восстановления молекулярного кислорода воздуха. Для этого на вращающемся дисковом электроде были сняты потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 0,01 В/с и различных скоростях вращения диска в недеаэрированных растворах 0,5 М H_2SO_4 в интервале потенциалов от 0,7 до -0,1 В (нас.к.э.) и 1 М KOH в интервале потенциалов от 0,1 до -0,7 В (нас.к.э.). Было установлено, что каталитическую активность в реакции восстановления кислорода воздуха проявляют все исследуемые платиновые и палладиевые электроды (*E-TEK*, *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd*), тогда как на стеклоуглеродных подложках и подложках *Vulcan* восстановления молекулярного кислорода не происходит. В подтверждение этому на рис. 22 приведены соответствующие кривые,

полученные на различных электродах (стеклографите, подложке *Vulcan* и палладиевом электроде *Vulcan/Pd* с содержанием палладия 5 мкг/см²) при скорости вращения дискового электрода 790 об/мин.

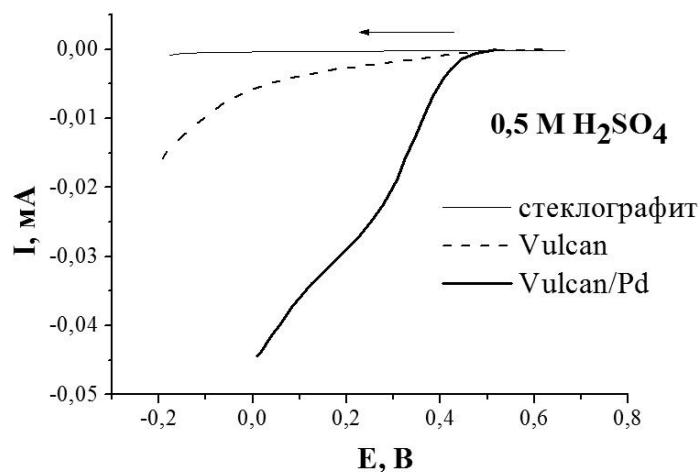


Рисунок 22. Вольтамперные кривые, полученные на различных электродах при скорости вращения дискового электрода 790 об/мин и скорости развертки потенциала 0,01 В/с в недеаэрированном растворе.

На рис. 23 приведены вольтамперные кривые восстановления молекулярного кислорода, полученные на платиновом катализаторе *E-TEK* с содержанием платины 28 мкг/см² при различных скоростях вращения дискового электрода в кислом растворе.

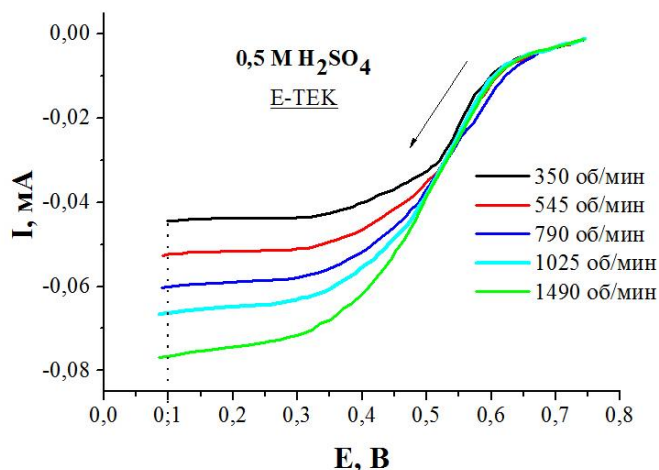


Рисунок 23. Вольтамперные кривые, полученные при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

Из сравнения данных, представленных на рис. 22, 23, видно, что на вольтамперных кривых наблюдаются предельные токи восстановления кислорода (при $E = 0,1$ В), значительно более четко выраженные в случае катализатора *E-TEK*. Величины предельных токов возрастают при увеличении скорости вращения электрода, что

свидетельствует о диффузионной природе наблюдаемых предельных токов.

На ранее представленных рис. 14 – 17 было видно, что при снятии поляризационных кривых в соответствующих растворах на кривых заряжения всех исследуемых электродов присутствуют остаточные токи, являющиеся токами их заряжения в двойнослойной области. Следовательно, измеряемые предельные токи (см. рис. 22, 23) на самом деле есть суммы истинного предельного диффузионного тока (I_d) и тока заряжения (I_c) при той же скорости развертки потенциала, которая использовалась для снятия поляризационной кривой (в данном случае при скорости развертки потенциала 0,01 В/с). Таким образом, следует полагать, что для вольтамперных кривых восстановления кислорода на платиновых и палладиевых электродах, мы имеем дело с процессами, контролируруемыми, по меньшей мере, частично диффузией растворенного кислорода к поверхности исследуемых электродов. С учетом сказанного, можно записать измеряемый предельный ток в виде суммы остаточного и диффузионного токов: $I = I_c + I_d = I_c + 0,62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_0\omega^{1/2}$ (уравнение (26)). Поэтому измеряемые предельные токи восстановления кислорода на платиновых и палладиевых частицах, осажденных на углеродные подложки, можно представлять как функцию корня из угловой скорости вращения диска. Действительно, для платинового электрода в кислом растворе зависимость I_{np} (мА) – $\omega^{1/2}$ (рад/с) $^{1/2}$ и ее фитирующее уравнение представлены на рис. 24.

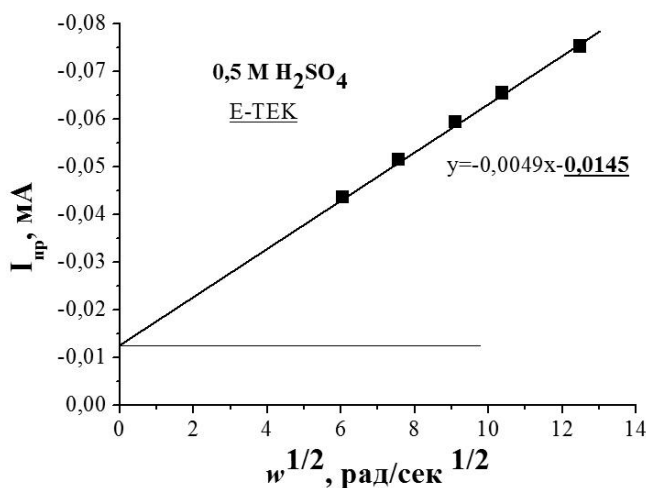


Рисунок 24. Зависимость $I_{np} - \omega^{1/2}$, полученная при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

В первом приближении эта зависимость, действительно, оказывается линейной и при ее экстраполяции на нулевую скорость вращения следует ожидать получения тока,

близкого к току заряжения при той же скорости развертки (см. рис. 14). В самом деле, при потенциале 0,1 В, при котором проводилось определение предельного тока, и скорости развертки потенциала 0,01 В/с ток заряжения при снятии поляризационной кривой составил $\sim 0,017$ мА (данные рис.14), что в пределах погрешности измерений хорошо согласуется с величиной 0,014 мА, оцененной по данным рис. 24.

Из зависимостей в координатах Левича по формуле $i_d/\omega^{1/2} = nF0,62AD^{2/3}\nu^{-1/6}C^0_{O_2}$ было рассчитано число переносимых электронов n . Для этого использовали следующие величины: концентрацию кислорода, растворенного из воздуха $C_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³ [101]; коэффициент диффузии по кислороду (D_o) в растворе серной кислоты ($1,4 \cdot 10^{-5}$ см²/с) [102]; кинематическую вязкость электролита ($\nu = 10^{-2}$ см²/с) [102; 103]. В результате этих расчетов было установлено, что для платиновых электродов в кислых (0,5 М H₂SO₄) растворах электровосстановление кислорода протекает по 4-х электронному механизму с образованием воды по реакции $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$.

На рис. 25 приведены вольтамперные кривые восстановления молекулярного кислорода, полученные на платиновом катализаторе *E-TEK* с содержанием платины 28 мкг/см² при различных скоростях вращения дискового электрода в щелочном растворе.

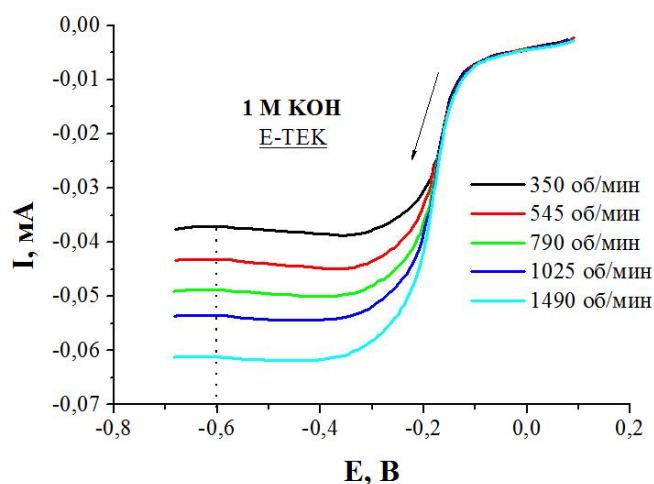


Рисунок 25. Вольтамперные кривые, полученные при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

Видно, что на вольтамперных кривых наблюдаются четко выраженные предельные токи восстановления кислорода (при $E = -0,6$ В). Величина предельных токов возрастает при увеличении скорости вращения электрода, что снова говорит о диффузионной природе наблюдаемых предельных токов. Аналогично тому, как было уже проделано на

платиновых электродах в растворе серной кислоты, представим предельные токи электровосстановления кислорода на платиновых электродах в щелочном растворе как функцию корня из угловой скорости вращения диска (рис. 26).

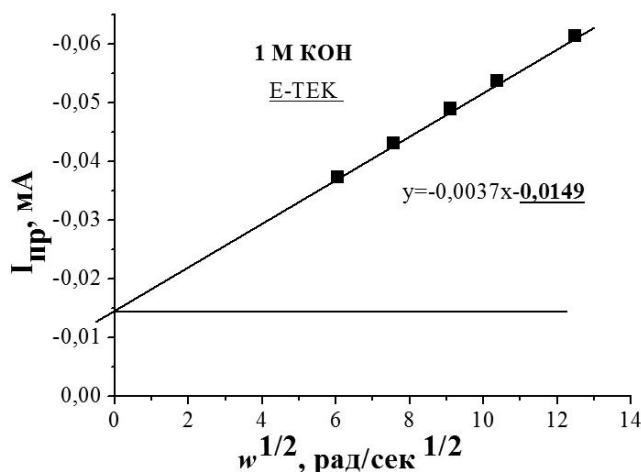


Рисунок 26. Зависимость $I_{пр} - \omega^{1/2}$, полученная при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

В случае щелочных растворов предельные токи определяли при потенциале $-0,6$ В. Для этого потенциала и скорости развертки, равной 0,01 В/с, ток заряжения при снятии поляризационной кривой составлял $\sim 0,016$ мА (данные рис.17), что хорошо согласуется с величиной 0,015 мА, оцененной из рис. 26. По формуле $i_d/\omega^{1/2} = nF0,62AD^{2/3}v^{-1/6}C^0_{O_2}$ было рассчитано число переносимых электронов с использованием величин, упоминавшихся ранее (коэффициент диффузии по кислороду в растворе КОН $D_o = 1,9 \cdot 10^{-5}$ см²/с [103]). Установлено, что для платиновых электродов в щелочных (1 М КОН) растворах процесс электровосстановления кислорода неполный и протекает по 3-х электронному механизму.

Полученные данные для кислых и щелочных растворов хорошо согласуются с известными результатами по восстановлению кислорода на электродах из металлов платиновой группы [104]. Авторы говорят о том, что 4-х электронный переход реализуется только для специально подготовленной поверхности платины. В щелочных растворах, пероксид водорода H_2O_2 частично уходит в раствор, и процесс восстановления протекает не до конца, чем и объясняется 3-х электронный переход, вместо 4-х электронного, наблюдаемого в кислой среде.

На рис. 27 и 28 приведены вольтамперные кривые восстановления молекулярного кислорода, полученные на палладиевых электродах *Vulcan/Pd* с содержанием палладия

24 мкг/см² (рис. 27) и на электроде *CNT/Pd* с содержанием палладия 17 мкг/см² (рис. 28) в кислом растворе 0,5 М H₂SO₄.

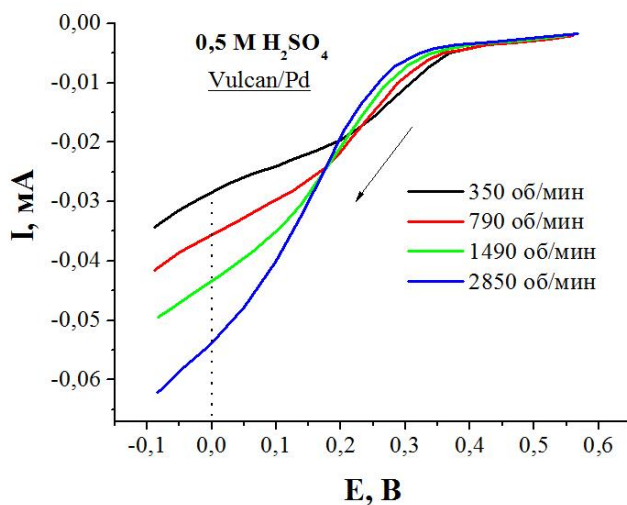


Рисунок 27. ВА кривые, полученные на электроде *Vulcan/Pd* при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

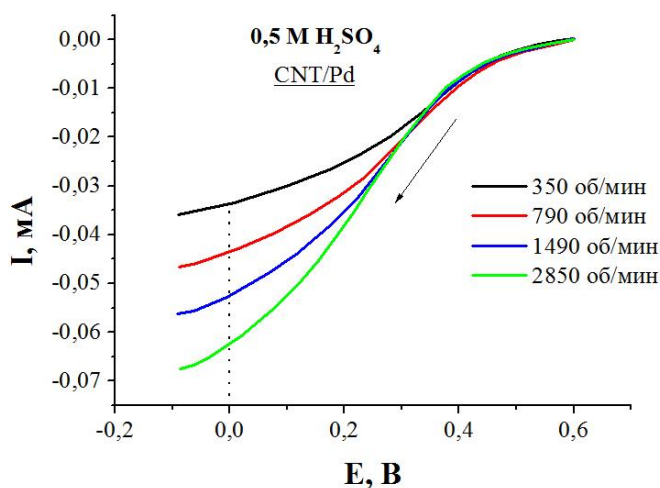


Рисунок 28. ВА кривые, полученные на электроде *CNT/Pd* при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

Из представленных рисунков видно, что на вольтамперных кривых наблюдаются предельные токи восстановления кислорода при $E = 0$ В, но они не четко выражены, что может свидетельствовать о том, что процесс еще не закончен в данном интервале потенциалов. Как и на платиновых электродах, токи восстановления молекулярного кислорода в кислых растворах на палладиевых электродах увеличиваются с ростом скорости вращения дискового электрода. Поэтому также, как и для электродов с катализатором *E-TEK*, построим соответствующие зависимости предельного тока

электровосстановления кислорода на электродах *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* как функции корня из угловой скорости вращения диска (рис. 29).

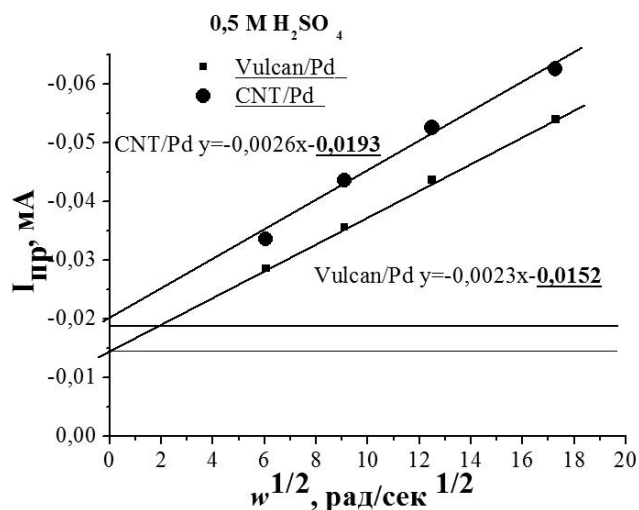


Рисунок 29. Зависимость $I_{пр} - \omega^{1/2}$, полученная на электродах *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* (с содержанием палладия 24 и 17 мкг/см² соответственно) при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

Укажем, что значения предельных токов для палладий-содержащих электродов определяли при нулевом потенциале (0 В отн. нас.к.э). При данном потенциале и скорости развертки потенциала 0,01 В/с ток заряжения при снятии поляризационной кривой составил ~ 0,011 мА для электрода *Vulcan/Pd* (данные рис.11) и ~ 0,008 мА для электрода *CNT/Pd* (данные рис.13). Эти величины близки к данным рис. 29 (~ 0,015 мА для электрода *Vulcan/Pd* и ~ 0,019 мА для электрода *CNT/Pd*). Число переносимых электронов, участвующих в процессе электровосстановления кислорода в кислой среде на электродах с палладием, нанесенным на углеродные подложки, оказалось порядка $n = 2$. В кислой среде на палладиевых электродах при потенциале 0,0 В, как уже упоминалось раньше (см. рис. 27 и 28), процесс восстановления кислорода еще не закончен, поэтому и число электронов, участвующих в процессе, оказалось меньше 4-х.

На рис. 30 и 31 приведены вольтамперные кривые восстановления молекулярного кислорода, полученные на палладиевых электродах *Vulcan/Pd* с содержанием палладия 20 мкг/см² (рис. 30) и на электроде *CNT/Pd* с содержанием палладия 21 мкг/см² (рис. 31) в щелочном растворе 1 М КОН.

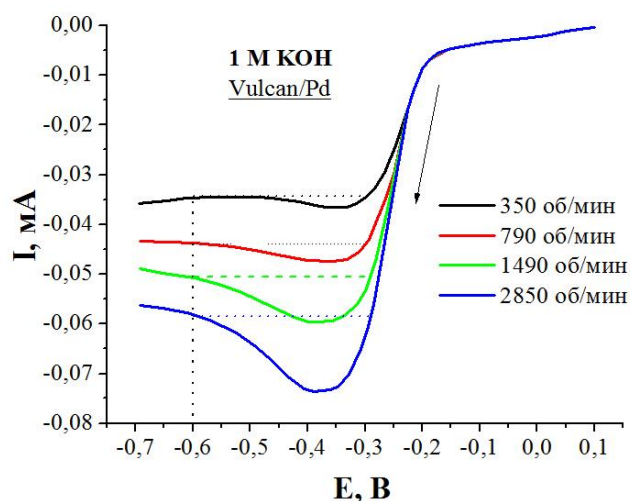


Рисунок 30. ВА кривые, полученные на электроде *Vulcan/Pd* при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

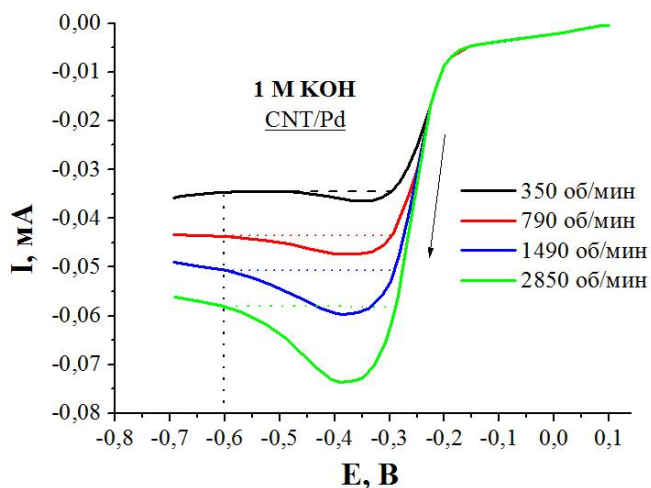


Рисунок 31. ВА кривые, полученные на электроде *CNT/Pd* при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

Обсуждая представленные выше рисунки, необходимо обратить внимание на тот факт, что в щелочных растворах площадке измеряемого предельного тока на палладиевых электродах предшествует максимум (участки экстремума выделены пунктиром на рис. 30 и 31), который не наблюдался в кислых растворах на палладии и был слабо выражен на платиновых электродах *E-TEK*. Этот максимум растет с увеличением скорости вращения электрода и, по-видимому, объясняется медленным снятием адсорбированной на палладии пленки кислорода (при потенциалах $\sim -0,3$ В, см. рис. 15, 16), в результате чего возникает ток адсорбированного O_2 , который мы и видим на соответствующих кривых в виде экстремума. В подтверждение этих

соображений далее (в главе 3.3.) будут представлены результаты по электровосстановлению кислорода на палладии с никелевой подложкой.

Итак, при потенциалах $-0,6$ В (где реализуется предельный ток на электродах *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd*, см. рис. 30, 31) следует, как и ранее, учитывать остаточный ток и соответствующее значение измеряемого предельного тока будет выражаться суммой истинного предельного диффузионного тока (I_d) и тока заряжения (I_c) при той же скорости развертки потенциала, которая использовалась для снятия поляризационной кривой. Построим зависимости наблюдаемого тока как функцию корня из скорости вращения электрода (рис. 32). Добавим, что предельные токи определяли при потенциале $-0,6$ В и скорости развертки потенциала $0,01$ В/с.

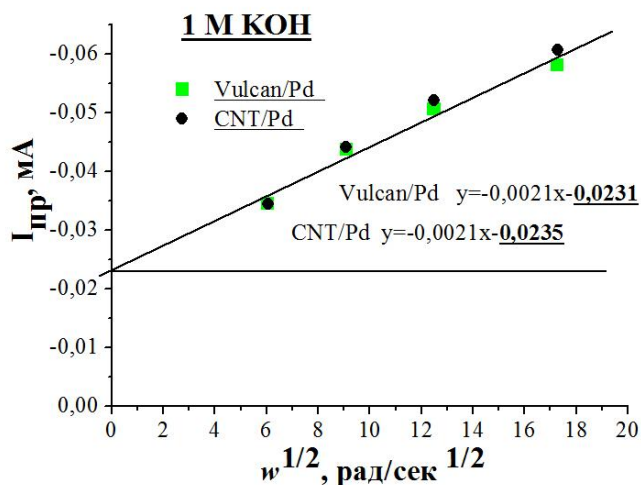


Рисунок 32. Зависимость $I_{пр} - \omega^{1/2}$, полученная на электродах *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* (с содержанием палладия 20 и 21 мкг/см² соответственно) при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала $0,01$ В/с.

Токи заряжения при снятии поляризационной кривой составили $\sim 0,010$ мА и $0,011$ мА для электродов *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* соответственно (данные рис.15, 16). Полученные нами из начального отрезка значения токов заряжения (рис. 32) составляют $\sim 0,023$ мА для электродов *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd*, т.е. в два раза превышают токи, оцененные из кривых заряжения при потенциале $-0,6$ В и скорости развертки потенциала $0,01$ В/с. Это превышение лишь немногим превосходит погрешность определения экспериментальных предельных токов и, по-видимому, обусловлено неполнотой протекания электровосстановления кислорода в щелочной среде на палладии. Действительно, по данным рис. 32 число переносимых электронов для процесса оказалось равным двум ($n = 2$).

Согласно полученным данным каталитическое восстановление молекулярного

кислорода воздуха протекает и на платиновом (*E-TEK*), и на палладиевых катализаторах (*Vulcan/Pd*, *CNT/Pd*). Этот процесс контролируется диффузией растворенного кислорода к поверхности исследуемых электродов. Палладиевые катализаторы на подложках *Vulcan* и *CNT* имеют одинаковый механизм протекания процесса восстановления кислорода в щелочном растворе и близкую каталитическую активность. Установлено, что для платиновых катализаторов *E-TEK* в растворах 0,5 М H_2SO_4 процесс электровосстановления кислорода протекает по 4-х электронному механизму с образованием воды по реакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$. В случае палладиевых катализаторов на углеродных подложках (*Vulcan* и *CNT*), число электронов (n), участвующих в процессе электровосстановления кислорода в кислой и щелочной среде на палладии, оказывается равным двум ($n = 2$), т.е. процесс восстановления не закончен.

3.1.3 Реакции окисления спиртов (метанола и этанола)

Каталитическая активность полученных палладиевых катализаторов с различными углеродными подложками и коммерческого катализатора *E-TEK* была изучена в реакциях окисления спиртов (метанола и этанола) в кислом 0,5 М растворе H_2SO_4 и в щелочном 1 М растворе KOH с добавлением 1 М метанола или этанола. Стоит сразу оговориться, что детальное рассмотрение механизма электроокисления спиртов на платине в задачи работы не входило, данные ЦВА-кривых на катализаторе *E-TEK* будут рассмотрены для сравнения с палладиевым электродом.

Были сняты ЦВА-кривые при разных скоростях развертки потенциала (0,05; 0,02 и 0,01 В/с) в интервале потенциалов от 0 до 1,3 В (нас.к.э.) в кислом растворе и в интервале потенциалов от -0,8 до 0,8 В (нас.к.э.) в щелочном растворе. Съемка кривых проводилась с получением стабильных циклов ЦВА-кривых окисления спиртов. С этой целью электроды катодно поляризовали (кроме данных рис. 35 и 36, условия будут указаны ниже). Число опытов для каждого электрода было не менее 2-х, на всех представленных ниже рисунках приведены средние для данного электрода значения плотности тока. Представленные ниже ЦВА-кривые (рис. 33 – 37) построены с учетом истинной площади поверхности Pt-ых или Pd-ых частиц (в координатах плотность тока от потенциала, где плотность тока j – это $I/S_{\text{уч}}$). В литературе по электроокислению спиртов на палладиевых электродах с углеродными подложками, как правило, присутствуют данные, учитывающие загрузку палладия, однако при этом не учитывается его реальная поверхность. В данной работе реальный размер кластеров

платины или палладия был учтён. Обсудим истинную каталитическую активность таких электродов. Как уже было показано в табл. 2 для электродов *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* при близком содержании палладия в каталитическом слое близки и истинные площади поверхности и диаметр частиц палладия, с тем лишь отличием, что на подложке *CNT* частицы Pd несколько крупнее, чем на подложке *Vulcan*. Рассмотрим, окажется ли это отличие существенным далее.

На всех исследованных палладиевых катализаторах (*Vulcan/Pd*, *CNT/Pd*) в кислом растворе не обнаружено каталитического окисления ни метанола, ни этанола. Платиновый катализатор *E-TEK* обладает каталитической активностью при окислении этанола в кислой среде (см. рис. 33 ниже). В щелочном растворе было установлено, что на палладиевых катализаторах не происходит каталитического окисления метанола, но наблюдается хорошая каталитическая активность этих катализаторов в реакции окисления этанола. На рис. 33 приведены ЦВА-кривые, полученные в кислом растворе при различных скоростях развертки потенциала на катализаторе *E-TEK* с содержанием платины в каталитическом слое, равным 28 мкг/см^2 и $S_{Pt_{ист}} = 1,23 \text{ см}^2$.

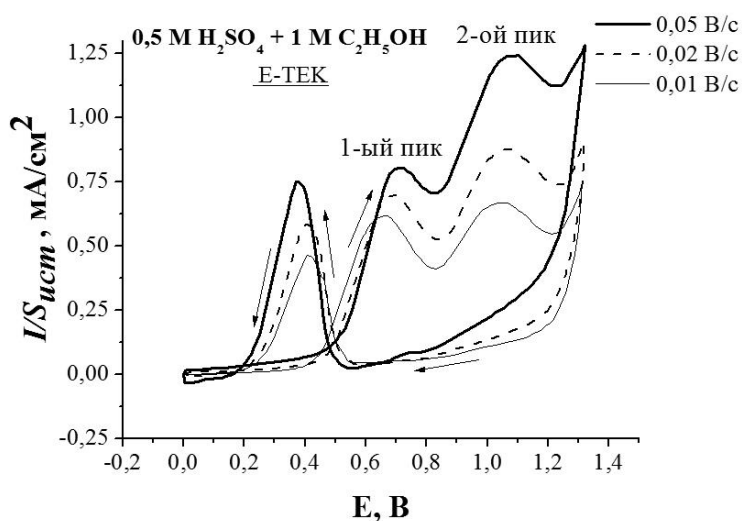


Рисунок 33. ЦВА кривые окисления этанола, полученные на катализаторе *E-TEK* при разных скоростях развертки потенциала.

Из рисунка видно, что на платиновом катализаторе *E-TEK* при окислении этанола в кислом растворе наблюдается два анодных пика при анодном направлении развертки потенциала и один пик при обратной катодной развертке. При этом токи всех пиков увеличиваются с ростом скорости развертки потенциала, а потенциалы пика, наблюдаемого при обратной катодной развертке потенциала существенно отрицательнее потенциалов пиков, полученных при анодной развертке потенциала.

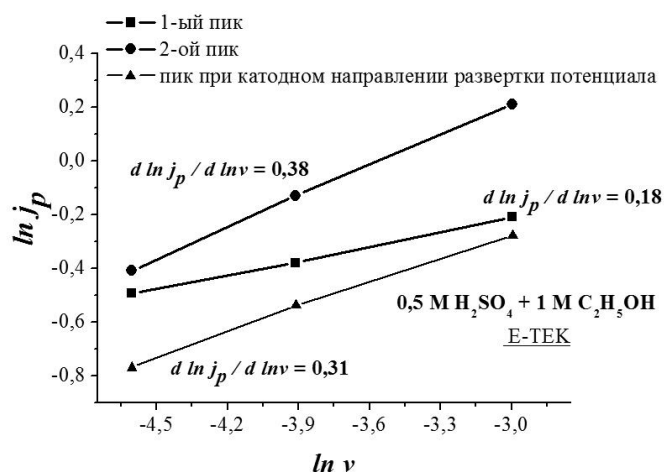


Рисунок 34. Зависимости токов в пиках от скорости развертки потенциала, построенные в координатах $\ln j_{\text{пика}} - \ln v$.

Полученные зависимости токовых пиков от скорости развертки потенциала (рис. 34) были прямолинейны с угловыми коэффициентами 0,18 и 0,38 для пиков, полученных в прямом (анодном) направлении развертки потенциала и 0,31 для пика, полученного в обратном (катодном) направлении развертки потенциала.

Результаты, приведенные на рис. 33, согласуются с литературными данными для процесса окисления этанола в кислых растворах на платиновых катализаторах [105, 106] и объясняются авторами цитируемых работ тем, что процесс окисления этанола является многостадийным и протекает с образованием нескольких промежуточных продуктов (в основном, это СО, уксусная кислота, уксусный альдегид). Образующиеся при анодном направлении развертки потенциала промежуточные продукты окисления этанола адсорбируются на электроде и окисляются в ходе обратной катодной развертки при значениях потенциала, менее положительных, нежели его значение для окисляющихся молекул этанола при анодном направлении развертки. Однако в рамках подобного объяснения возникает, на наш взгляд, очевидный вопрос, в чем же причина возникновения наблюдаемых пиковых токов? Они не могут быть обусловлены возникновением диффузионных ограничений по поставке к поверхности электрода молекул спирта, поскольку концентрация последнего (1 М) достаточно высока, а протекающие токи весьма малы по сравнению с диффузионными. По-видимому, причиной возникновения пиковых токов при анодной развертке потенциала является экранирование поверхности платиновых кластеров неким продуктом окисления этанола. Наблюдающийся же пик окисления при катодной развертке потенциала, вероятно, связан с десорбцией этого продукта и, как следствие того, с дальнейшим, более

глубоким окислением, но уже другого или других промежуточных продуктов. Отметим также, что область потенциалов, отвечающих наблюдающемуся пику катодного окисления, – практически та же, что соответствует катодному кислородному пику на кривой заряжения катализатора *E-TEK* в кислой среде (см. рис. 14). Поэтому можно думать, что наличие адсорбированного кислорода на платине, так или иначе, способствует окислению неустановленных промежуточных продуктов (или продукта) окисления этанола.

В щелочном растворе, как на платиновом, так и на палладиевом электродах, наблюдается только один пик окисления этанола при анодной развертке потенциала и один пик при катодной развертке. Это можно видеть из рис. 35 и 36 – 37, на которых приведены соответствующие вольтамперные кривые, снятые в 1 М растворе КОН с добавлением 1 М этанола при скорости развертки потенциала 0,05 В/с на коммерческом катализаторе *E-TEK* с содержанием платины 28 мкг/см² и $S_{Pt_{уст}} = 0,74$ см² (рис. 35) и на палладиевом катализаторе *Vulcan/Pd* с содержанием палладия 20 мкг/см² ($S_{уст} = 0,24$ см²) (рис. 36). На рис. 35 и 36 представлены средние для данного электрода значения плотности тока (число опытов 3, по 1 циклу на каждый интервал потенциалов в каждом опыте).

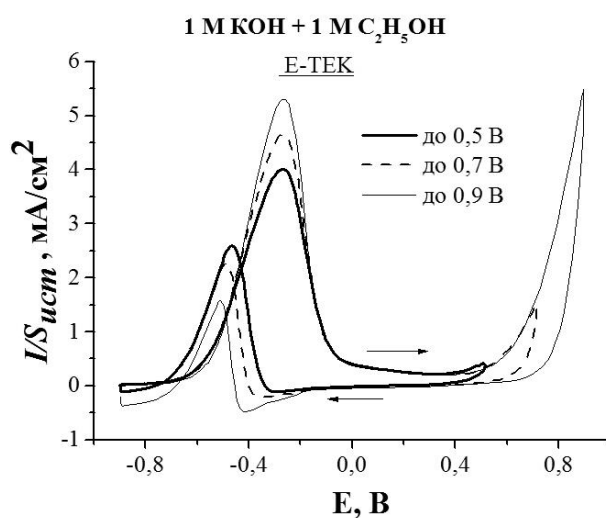


Рисунок 35. ЦВА кривые, полученные при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

Здесь следует добавить, что один пик окисления этанола при анодной развертке потенциала в щелочном растворе на платиновом электроде наблюдался также, например, в работе [107]. На рис. 35 четко видно, что токи пиков окисления этанола при катодном направлении развёртки потенциала уменьшаются с расширением интервала

циклирования, что может свидетельствовать о том, что промежуточные продукты окисления этанола не успевают десорбироваться с поверхности электрода.

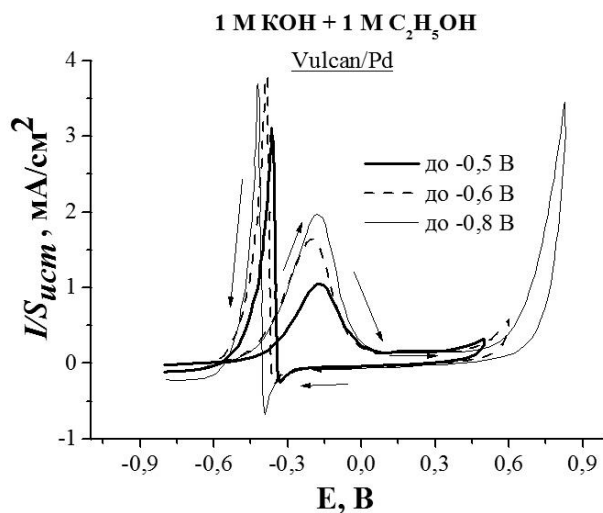


Рисунок 36. ЦВА кривые, полученные при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

Из рис. 35 и 36 видно, что скорость окисления этанола при анодном направлении развертки потенциала растет с расширением интервала циклирования потенциала, как на платиновом, так и палладиевом катализаторах. А именно, для последовательно снятых вольтамперных кривых токи в пиках увеличиваются при сдвиге конечного потенциала циклирования в сторону положительных значений. Поскольку, как отмечалось выше, в задачи данной работы не входило детальное уяснение закономерностей электроокисления спиртов на платиновых катализаторах, соответствующие измерения при фиксированном интервале циклирования потенциала и переменной скорости развертки проводились лишь в ряде случаев. В ходе таких отдельных измерений было установлено, что токи пиков окисления этанола в щелочном растворе увеличиваются с ростом скорости развертки потенциала, и подтверждено, что потенциалы пика, наблюдаемого при обратной катодной развертке потенциала, существенно отрицательнее потенциалов пика, полученных при анодной развертке потенциала.

Из данных, приведенных на рис. 33 и 35, ясно, что механизмы окисления этанола на платиновом катализаторе в кислом и щелочном этанольных растворах различаются. Так, каталитическая активность платины в реакции окисления этанола существенно выше в щелочном растворе по сравнению с кислым раствором при одинаковом содержании платины в каталитическом слое. Кроме того, в щелочном растворе на

электроре *E-TEK* присутствует лишь один анодный пик окисления спирта в отличие от двух, наблюдаемых в кислом растворе.

Как видно из следующего рисунка, на электроре *CNT/Pd* (содержание палладия 21 мкг/см² и $S_{\text{ист}} = 0,22 \text{ см}^2$) истинная каталитическая активность в реакции окисления этанола в щелочной среде ниже по сравнению с электродом *Vulcan/Pd* (содержание палладия 20 мкг/см² и $S_{\text{ист}} = 0,24 \text{ см}^2$). Погрешность измерений была оценена по методу наименьших квадратов и составила 11% для электродов *Vulcan/Pd* и 13% для электродов *CNT/Pd*.

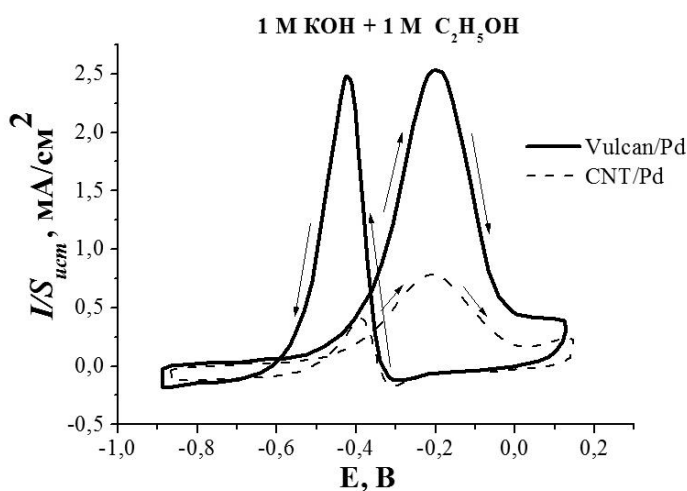


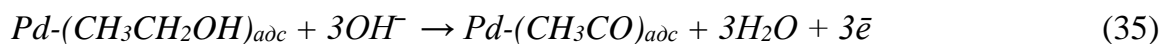
Рисунок 37. ЦВА кривые окисления этанола, полученные на разных электродах при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

Аналогичные вольтамперные кривые окисления этанола в щелочных растворах на палладиевых катализаторах, нанесенных на различные углеродные подложки, были получены, например, в работах [69, 107].

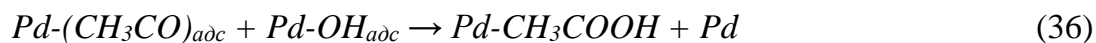
Палладиевый катализатор (*Vulcan/Pd*, *CNT/Pd*) ведет себя в щелочном растворе подобно платиновому (*E-TEK*), однако его истинная каталитическая активность, как можно видеть из рис. 35 – 37, несколько меньше платинового. Это может быть объяснено большей каталитической активностью платины в отношении окисления спиртов по сравнению с палладием.

Как и в случае данных по окислению этанола в кислых растворах на катализаторе *E-TEK*, закономерной представляется постановка вопроса о причинах возникновения пиковых токов, наблюдаемых в щелочных этанольных растворах. Согласно [67] окисление этанола в щелочных растворах на палладиевом электроре протекает через

диссоциативную адсорбцию этанола при низких потенциалах (пик при анодной развертке потенциала) (см. также обзор литературы, реакции 2 – 3):



В результате этих реакций образуются сильно адсорбированные на палладии частицы промежуточного продукта окисления – ацетальдегида, которые препятствуют адсорбции и последующему окислению других спиртовых молекул, что приводит к возникновению анодного пика окисления. При обратной катодной развертке потенциала промежуточные продукты окисления этанола превращаются в конечный продукт – ацетат-ионы, согласно следующим реакциям (см. также обзор литературы, реакции 4 – 5):



В соответствии с реакцией (36) адсорбированные частицы ацетальдегида взаимодействуют с адсорбированными же (на Pd) ионами гидроксила – частицами, появление которых возможно лишь за счет, по крайней мере, частичной десорбции ацетальдегида с поверхности палладия. Действительно, если бы они присутствовали в ходе анодной развертки потенциала, то было бы неясным, почему ацетальдегид не окисляется при анодном направлении изменения потенциала. Поскольку положение катодного пика окисления (по-видимому, ацетальдегида) соответствует, как уже отмечалось, кислородным пикам кривых заряжения исследуемых электродов, то нельзя исключать, что роль частиц $Pd-OH_{adc}$ в действительности играют адсорбированные (на Pd) атомы кислорода $Pd-O_{adc}$. В связи с этим, реакции (36) и (37), возможно, следует заменить одной более простой реакцией, а именно:



Следует отметить, что каталитические слои палладия, осажденные на мелкодисперсную углеродную подложку *Vulcan*, были достаточно устойчивыми при проведении эксперимента, в то время как катализатор на подложках *CNT* с более крупными частицами плохо удерживался на стеклоуглеродном электроде и постепенно осыпался с него при пропускании газа через раствор или при вращении электрода.

Кроме того, активность полученных палладиевых катализаторов, как и активность коммерческого платинового катализатора *E-TEK*, заметно уменьшалась со временем эксплуатации, что, по-видимому, связано с постепенной агломерацией металлических частиц катализаторов.

3.1.4 Краткое обобщение данных по палладиевым катализаторам на различных углеродных подложках

1. При электрохимическом осаждении палладия из раствора смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия(II) на различные дисперсные углеродные подложки получают частицы металлического палладия размером $0,46 \div 0,67$ мкм, что подтверждено кривыми заряжения, из которых по уравнению (33) определялись соответствующие размеры частиц.

2. Палладиевые частицы на подложке *CNT* несколько более крупные, чем на подложке *Vulcan*.

3. Подложка *CNT-PANI* не подходит для исследований процессов восстановления кислорода и окисления спиртов на палладиевом электроде, т.к. токи ее заряжения вносят существенный вклад в скорость протекающих процессов.

4. Установлено, что процесс восстановления молекулярного кислорода на платиновом и палладиевом катализаторах является диффузионным. Для катализаторов *E-TEK* – 4-х электронный механизм восстановления кислорода, для *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* – 2-х электронный.

5. Окисление спиртов на каталитических слоях, содержащих палладий, в отличие от платинового катализатора *E-TEK* не протекает в кислой среде.

6. Установлена истинная каталитическая активность в реакции окисления этанола в щелочной среде: на палладиевых слоях с подложкой *Vulcan* она выше, по сравнению с палладием на подложке *CNT*. К тому же, электроды *Vulcan/Pd* при небольшой загрузке палладия показывают довольно высокую каталитическую активность, несколько уступающую катализаторам на основе платины *E-TEK*.

7. Углеродные подложки (*Vulcan*, *CNT*) плохи тем, что, по-видимому, происходит их разрушение (осыпание) и агломерация осажденных на них Pd-ых частиц.

3.2 Исследование никелевой подложки

3.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Пористые никелевые электроды на стеклографитовых подложках (*Ni/GC*) были приготовлены по методике [19]. Осаждение никеля происходило из его хлоридных растворов (0,2 М NiCl_2) с варьируемой концентрацией хлорида аммония (2 М NH_4Cl и 4 М NH_4Cl), при различных плотностях тока (0,05 А/см², 0,1 А/см² и 1,40 А/см²) и при разном времени осаждения (100 с, 170 с и 500 с). В результате были получены стеклографитовые электроды с различным количеством осажденного никеля. Методом СЭМ был проведен анализ поверхности полученных электролитических осадков никеля (осаждение велось из раствора 0,2 М NiCl_2 + 2 М NH_4Cl в течение 100 секунд при разных плотностях тока). На рис. 38 – 40 приведены соответствующие микрофотографии никелевой подложки (*Ni/CG*) с различным количеством осажденного никеля.

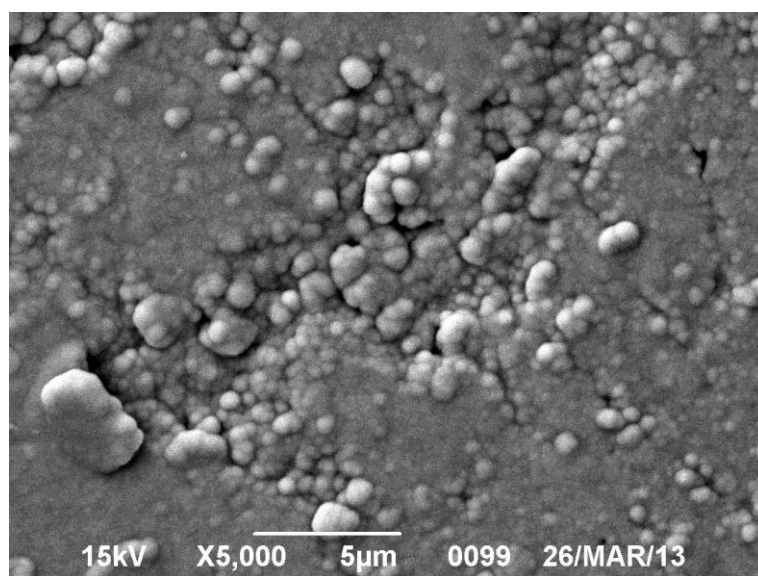


Рисунок 38. *Ni/GC* электрод с $m_{\text{Ni}} = 1,3 \text{ мг/см}^2$ (*Ni* осаждали при 0,05 А/см²).

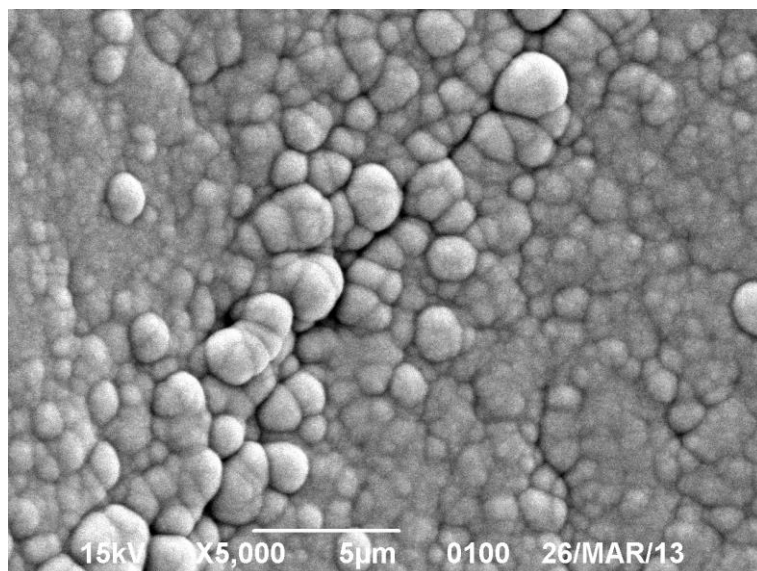


Рисунок 39. *Ni/GC* электрод с $m_{Ni} = 2,6 \text{ мг/см}^2$ (*Ni* осаждали при $0,1 \text{ А/см}^2$).

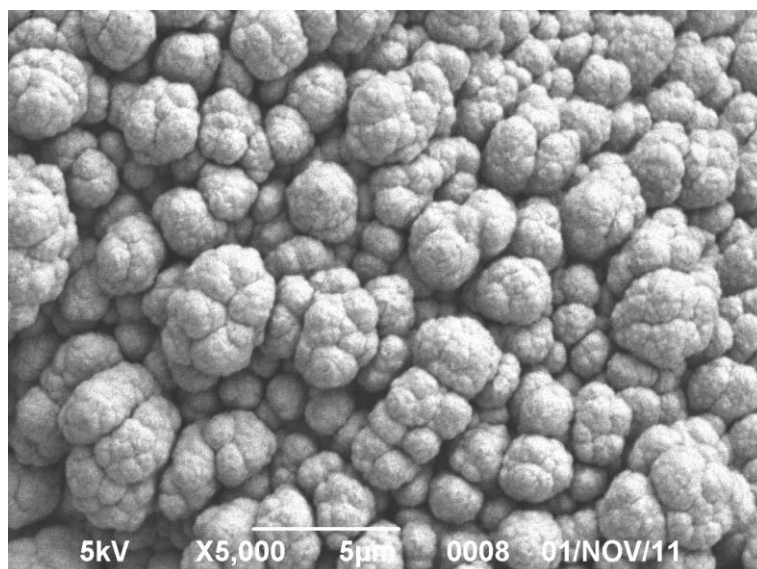


Рисунок 40. *Ni/GC* электрод с $m_{Ni} = 32,8 \text{ мг/см}^2$ (*Ni* осаждали при $1,40 \text{ А/см}^2$).

Как видно из этих фотографий, никелевая подложка является хорошо выраженным пористым образованием, представляющим собой дендриты со структурой цветной капусты, как это было отмечено в [19]. Причем, на никеле, осажденном при плотностях тока больше $0,1 \text{ А/см}^2$, получают осадки с наибольшей площадью поверхности (более развитой поверхностью).

3.2.2 Снятие импульсных гальваностатических E, t кривых

Шероховатость полученных *Ni* электродов была охарактеризована путем измерения емкости двойного электрического слоя электрода в 1 М растворе КОН с помощью импульсного гальваностатического метода, аналогично тому, как было проведено в работах [89; 93]. Для этого были сняты импульсные гальваностатические E, t – кривые в

интервале импульсов тока от 0,1 до 15 мкА и по уравнению (28) рассчитаны значения емкости (C , Ф/см²). Значения емкости двойного слоя на никелевых подложках (Ni/GC) оказались порядка $2 \div 3$ мФ в расчете на 1 см² видимой поверхности (табл. 3) в областях, где начальный участок гальваностатической кривой не доходит до потенциалов перезарядки (области потенциалов $< 0,3$ В). Наблюдавшееся постоянство емкости электрода в использованном интервале гальваностатических импульсов свидетельствует о том, что определяемые значения емкости отвечают зарядению двойного электрического слоя и не осложнены протеканием фарадеевских процессов.

В табл. 3 представлены данные по емкости никелевых электродов, полученных из растворов с различной концентрацией хлорида аммония и при разных плотностях тока (осаждение происходило в течение 100 секунд).

Таблица 3.

Ni/GC электрод		
	посажен из раствора 0,2 М NiCl ₂ + 2 М NH ₄ Cl	посажен из раствора 0,2 М NiCl ₂ + 4 М NH ₄ Cl
<i>Ni</i> осажден при 0,1 А/см ²	$C = 2,25$ мФ/см ²	—
<i>Ni</i> осажден при 1,40 А/см ²	$C = 2,74$ мФ/см ²	$C = 3,47$ мФ/см ²

Как видно из этих данных, емкости на никеле, осажденном при разных плотностях тока, немного различаются: с увеличением плотности тока осаждения никеля, емкости также увеличиваются. Коэффициент шероховатости (K) для Ni/GC электрода, рассчитанный как отношение емкости никелевого электрода к емкости двойного слоя ($C_{дв.слоя} = 20,9$ мкФ/см² [19]), составил $\sim 110 \div 160$, в зависимости от плотности тока и концентрации хлорида аммония в растворе для осаждения. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами работы [19] и подтверждают факт получения никеля с большим фактором шероховатости.

Значения емкости двойного слоя на никелевых подложках (Ni/GC) при потенциалах перезарядки Ni(II)/Ni(III) ($E \approx 0,3$ В) были уже порядка 20 мФ (в интервале импульсов тока 0,1 – 5 мкА) в расчете на 1 см² видимой поверхности, что обусловлено фарадеевской емкостью, возникающей за счет перезарядки (см. далее).

3.2.3 Циклические вольтамперные кривые никелевых подложек в щелочных растворах

Циклические вольтамперные кривые в 1 М растворе КОН были сняты в широком интервале изменения потенциала при различной скорости развертки потенциала с вращением дискового электрода (от 350 до 1490 об/мин) и без вращения. Предварительно было установлено, что в щелочном растворе (1 М КОН) на стеклографитовом электроде без осажденного на него никеля (GC) в широкой области потенциалов (от $-1,0$ до $0,8$ В) вплоть до потенциалов выделения кислорода никаких электрохимических процессов не протекает. На Ni/GC электроде в диапазоне потенциалов от $-0,9$ В до $0,1$ В также протекает только заряджение двойного электрического слоя на хорошо развитой электродной поверхности, но с увеличением анодного предела развертки потенциала (при $E > 0,1$ В) наблюдаются уже и фарадеевские токи. На рис. 41 приведены типичные вольтамперограммы, полученные на никелевом электроде (Ni/GC) (осаждение никеля на GC электрод происходило из раствора $0,2$ М $NiCl_2 + 2$ М NH_4Cl при $0,1$ А/см² 100 с) в 1 М растворе КОН при различных скоростях развертки потенциала.

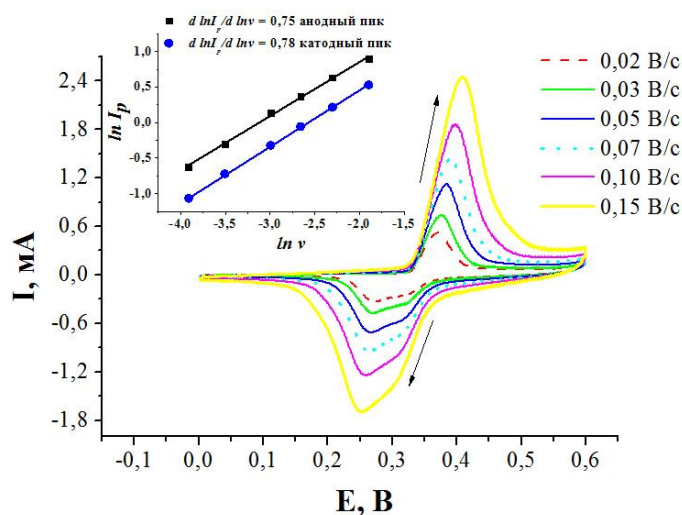
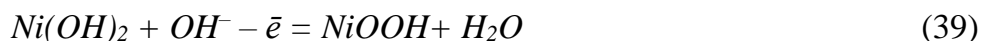


Рисунок 41. Вольтамперные кривые на никелевом электроде Ni/GC в 1 М растворе КОН при разных скоростях развертки потенциала. На вставке представлены зависимости $\ln I_p - \ln v$.

Из рис. 41 видно, что на Ni/GC электроде в щелочном растворе в области потенциалов больше $0,35$ В наблюдаются анодные пики (при обратном направлении развертки потенциала – катодные пики), отвечающие процессу перезарядки гидроксида

никеля, который, согласно литературным данным [104; 75; 43], можно описать уравнением брутто-реакции:



В процессе перезарядки никеля принимают участие ионы OH^- , необратимость инъекции которых в пленку гидрата никеля ответственна, как будет пояснено далее, за наблюдающуюся асимметрию формы ЦВА-кривых. На основании полученных данных были построены зависимости тока анодного и катодного пиков (I_p) от скорости развертки потенциала (v), которые в координатах $\ln I_p - \ln v$ (согласно уравнению (18)) представляли собой прямые линии с угловыми коэффициентами порядка $0,7 \div 0,8$, что можно видеть на вставке к рис. 41. Из приведенного рисунка также видно, что при обратном направлении развертки потенциала на катодных ветвях намечается «плечо», которое в ряде случаев (что будет рассмотрено в дальнейшем) переходит в еще один катодный пик на ЦВА-кривой.

В табл. 4, исходя из данных, приведенных на рис. 41, даются величины зарядов $Q_{\text{ан}}$ и $Q_{\text{кат}}$, потребляемых в ходе прямого (анодного) и обратного (катодного) процессов перезарядки $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$, соответственно (т.е. площади под анодной и катодной ветвями ЦВА-кривых с точностью до обратной скорости развертки потенциала $1/v$), которые отвечают интервалу потенциалов перезарядки $0,1 \div 0,55$ В.

Таблица 4.

v , В/с	$Q_{\text{ан}}$, мКл	$Q_{\text{кат}}$, мКл
0,02	1,25	1,22
0,03	1,30	1,30
0,05	1,28	1,29
0,07	1,29	1,29
0,1	1,28	1,29
0,15	1,27	1,21

Как видно из таблицы, эти значения в пределах погрешности совпадают между собой, что говорит об обратимом протекании процессов окисления и восстановления (перезарядки $\text{Ni}(\text{II})/\text{Ni}(\text{III})$) и отсутствии побочных процессов.

Данные по изменениям потенциалов пиков и перегибу на катодной кривой рис. 41 (намечающееся «плечо») с ростом скорости развертки потенциала представлены на рис. 42 (катодный пик (2)).

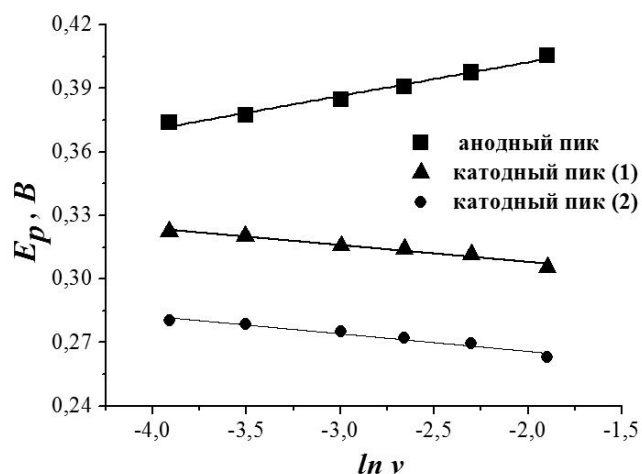


Рисунок 42. Зависимость потенциала анодного и катодных пиков (E_p) от логарифма скорости развертки потенциала ($\ln v$) на никелевом электроде Ni/GC в 1 М растворе KOH.

Обнаруживаемые различные линейные зависимости потенциалов анодного и катодных пиков от логарифма скорости развертки потенциала на изученных никелевых электродах, говорят о том, что перезарядка Ni(II)/Ni(III) протекает в условиях заторможенности той или иной стадии суммарного процесса (39). Необратимость процесса очевидна также из того, что потенциалы анодных и катодных пиков не совпадают друг с другом, как показано на рис. 41, 42.

С увеличением скорости развертки потенциала токи пиков перезарядки никеля, как отмечалось выше, растут. В то же время те же токи перезарядки, полученные при различной скорости вращения электрода (от 350 до 1490 об/мин), практически не зависели от нее (рис. 43). Это говорит о том, что диффузионные ограничения при перезарядке никеля, если и имеют место, то лишь со стороны слоя гидроксида никеля, а со стороны раствора они не обнаруживаются.

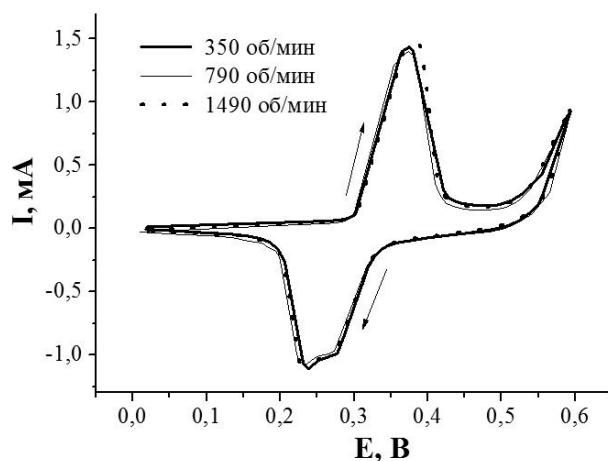


Рисунок 43. Вольтамперные кривые, полученные на Ni/GC электроде в 1 М КОН при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,05 В/с.

Из ЦВА-кривых никелевого электрода в растворе 1 М КОН была оценена емкость (C) Ni/GC электрода как отношение плотности пикового тока (I_p , А/см²) к скорости развертки (v), т.е. $C = I_p/v$. Полученные при этом данные для никелевого электрода, осажденного из раствора 0,2 М NiCl₂ + 2 М NH₄Cl при 0,1 А/см² 100 с представлены на рис. 44.

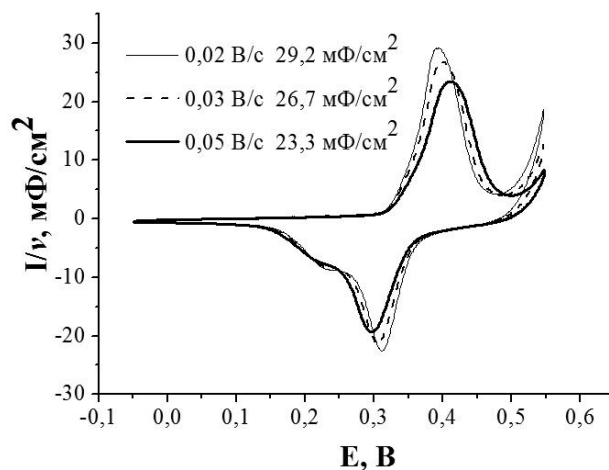


Рисунок 44. Приведенные вольтамперограммы (I_p/v) на никелевом электроде (Ni/GC) в 1 М растворе КОН при различных скоростях развертки потенциала.

Видно, что в зоне перезарядки (ток пика перезарядки никеля) возникает *red-ox* емкость с максимальным значением порядка 29 мФ/см² в расчете на 1 см² видимой поверхности. Таким образом, увеличение емкости на порядок по сравнению с двойнослойной

емкостью (о которой упоминалось ранее и значение которой составляло $2\div 3$ мФ/см²) связано с процессом перезарядки гидроксида никеля на электроде.

Исследовалась также воспроизводимость кривых перезарядки гидроксида никеля при работе никелевых электродов в течение нескольких дней. Соответствующие данные для никелевого электрода, осажденного при плотности тока $0,1$ А/см² в течение 100 секунд, приведены на рис. 45.

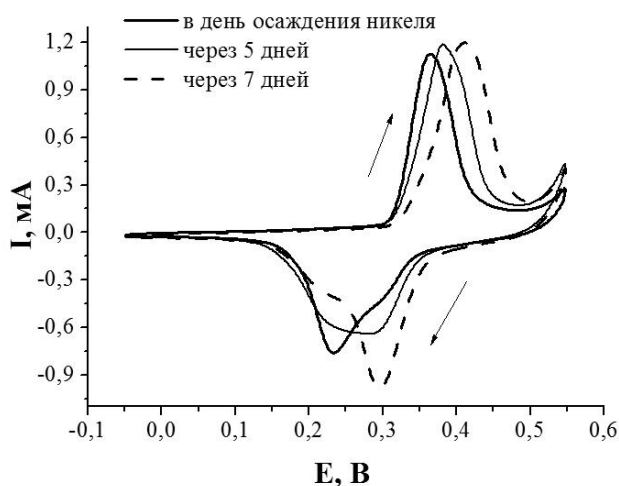


Рисунок 45. Изменения ЦВА кривых при работе Ni-GC электрода в течение нескольких дней. Скорость развертки потенциала $0,05$ В/с.

Видно, что высота и расположение пиков перезарядки на одном и том же электроде со временем (в масштабе десятков часов) несколько изменяются. На всех кривых присутствует один анодный пик перезарядки, который с течением времени смещается в сторону положительных потенциалов. Такое смещение, вероятно, связано с изменением степени гидратации пленки никеля и частично – с медленным ростом ее толщины. С увеличением времени работы электрода наблюдается также раздвоение катодного пика перезарядки, причем на свежесоздаваемых электродах сильнее выражен катодный пик, расположенный при наиболее отрицательных потенциалах. Затем этот пик постепенно уменьшается и переходит в пик, отвечающий более положительным потенциалам. Подобное изменение формы катодной ветви ЦВА-кривой, по-видимому, можно связывать с известным из литературы наличием двух фаз гидроксида никеля (а именно, α -Ni(OH)₂ и β -Ni(OH)₂, см., например, [53]) и переходом гидроксида со временем из одной фазы в другую. Вид подобных кривых практически не зависел от количества осажденного никеля на подложке, что говорит об образовании тонкого поверхностного слоя гидроксида никеля, не распространяющегося на весь объем

никелевого осадка. Количество электричества, пошедшее на процесс перезарядки, позволяет оценить число атомов Ni (см. ранее уравнение (29)), принимающих участие в реакции перезарядки: $\text{Ni}^{2+} - \bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$, и сравнить его с количеством никеля, осажденного исходно на стеклографитовую подложку. Эта оценка, конечно, является приблизительной, т.к. пиковый ток I_p пропорционален $v^{0,8}$, а не v^1 , но, тем не менее, позволяет сделать обоснованный вывод о том, что доля поверхностных атомов никеля, участвующих в реакции перезарядки, составляет лишь $\sim 2\%$, т.е. их количество, действительно, много меньше осажденного никеля ($2,6 \text{ мг/см}^2$). Следовательно, можно уверенно констатировать, что не весь осажденный никель находится в форме гидроксида.

В соответствии с существующими представлениями, в реакции перезарядки никеля участвуют ионы OH^- (см. реакцию (39)). В связи с этим, были проведены измерения в щелочных растворах с различной концентрацией KOH. Полученные результаты представлены на рис. 46 и 47.

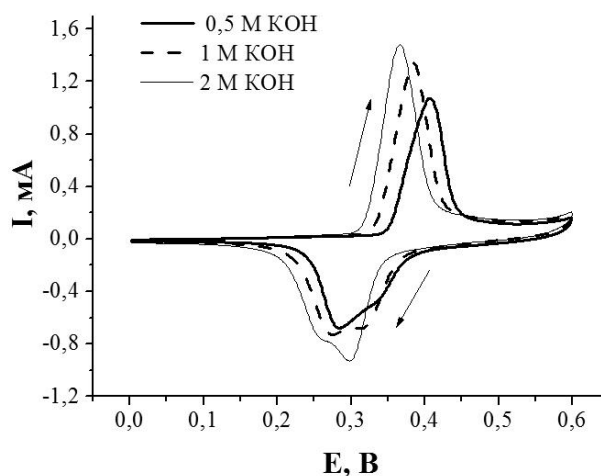


Рисунок 46. ЦВА кривые при скорости развертки потенциала $0,05 \text{ В/с}$ на Ni/GC электроде в растворе с различной концентрацией KOH.

Относительно небольшие изменения площади анодных и катодных пиков, протекающие с ростом концентрации KOH (см. табл. 5), скорее всего, обусловлены неединичным показателем степени ($0,7 \div 0,8$, см. выше) в зависимости пиковых токов, I_p , от скорости развертки v . Однако, значения количества электричества ($Q_{ан}$ и $Q_{кат}$), потребляемые в ходе процессов окисления и восстановления, по-прежнему, совпадают.

Таблица 5.

pH	$Q_{ан}, мКл$	$Q_{кат}, мКл$
0,5 М КОН	1,12	1,16
1 М КОН	1,36	1,42
2 М КОН	1,58	1,60

Как видно из рис. 46, изменения pH щелочных растворов приводят к сдвигам потенциалов, отвечающих анодным и катодным пикам. Соответствующие полулогарифмические зависимости $E_p - \ln [OH^-]$ представлены на рис. 47. Угол наклона этих кривых составил от 22 до 29 мВ для различных пиков (см. подписи к рисунку).

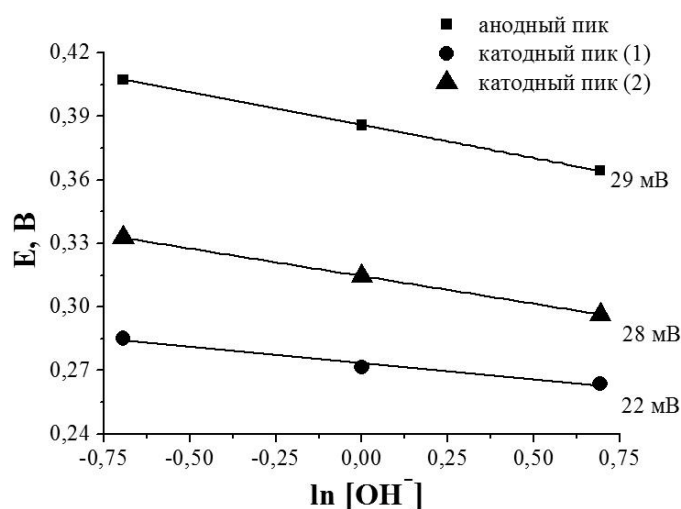


Рисунок 47. Зависимости потенциалов анодного и катодных пиков от концентрации щелочи в растворе, полученные при скорости развертки потенциала 0,05 В/с на Ni/GC электроде.

Таким образом, экспериментальные данные, полученные на никелевых электродах в щелочных растворах, свидетельствуют о том, что в ходе электрохимических измерений происходит перезарядка поверхностного слоя гидроксида никеля с его превращением в оксигидрат никеля. При этом количество окисляющегося-восстанавливающегося никеля остается неизменным и значительно меньшим, чем предварительно осаждённое на электрод.

Согласно Лавирону [85] для процессов переноса заряда в адсорбированном (монослойном) состоянии реагирующего на электроде вещества должна наблюдаться прямо пропорциональная зависимость тока пика от скорости развертки потенциала. Та же пропорциональная зависимость должна иметь место в случае адсорбированной на электроде полислойной пленки окисленных и восстановленных форм реагирующих частиц, если их окисление-восстановление протекает в обратимых условиях [88]. При

протекании тех же процессов с диффузионными ограничениями угловой коэффициент такой зависимости должен быть равным 0,5 [108]. Полученное нами промежуточное значение хорошо согласуется с результатами, опубликованными в [62], где исследование процесса перезарядки никеля в 1 М растворе NaOH было проведено в широком интервале изменения скорости развертки потенциала (от 0,002 до 2 В/с). На графике зависимости тока пиков перезарядки никеля от скорости развертки потенциала на поверхности электрода, содержащего около 65 монослоев никеля, авторами цитируемой работы было получено два линейных участка с угловыми коэффициентами: единица в интервале скоростей развертки 0,002 – 0,040 В/с и 0,5 – при больших скоростях развертки. Определенные нами значения угловых коэффициентов, меньшие единицы ($\sim 0,7 \div 0,8$, см. выше), могут отвечать частичному лимитированию процесса диффузионными стадиями переноса заряда внутри пленок гидрата-оксогидрата никеля. Однако наличие существенного сдвига потенциалов катодного и анодного пиков (см. рис. 41) при малых скоростях развертки потенциала ($\sim 0,02$ В/с) указывает на то, что процесс перезарядки, скорее всего, лимитируется инжекцией заряда в/из пленку/и гидроокиси никеля (электронов из пленки в электродную подложку и/или OH^- -ионов в пленку). Более детальные соображения о характере процессов, протекающих в ходе перезарядки, будут высказаны далее в связи с установленными в данной работе закономерностями электроокисления спиртов на подложках пористого никеля (см. ниже).

3.2.4 Исследования в щелочных растворах спиртов (метанола и этанола)

На всех полученных никелевых электродах (Ni/GC) методом циклической вольтамперометрии была исследована их каталитическая активность в реакциях окисления этанола и метанола в щелочной среде. Были сняты ЦВА-кривые в растворах 1 М КОН с добавлением либо 1 М метанола, либо 1 М этанола при разных скоростях развертки потенциала ($0,01 \div 0,2$ В/с) в интервале от $-0,1$ В до $0,85$ В на стеклографитовом электроде и подложках из пористого никеля. На стеклографитовом электроде в области потенциалов от $-0,8$ В до $0,9$ В окисления метанола и этанола не происходит. Пористая никелевая подложка катализирует процесс окисления указанных спиртов в области потенциалов, больших $0,35$ В. Так, на рис. 48 сопоставляются циклические кривые процессов перезарядки на никелевом электроде в щелочном

растворе, не содержащем спиртов, и окисления спиртов (метанола и этанола) в спиртосодержащих щелочных растворах.

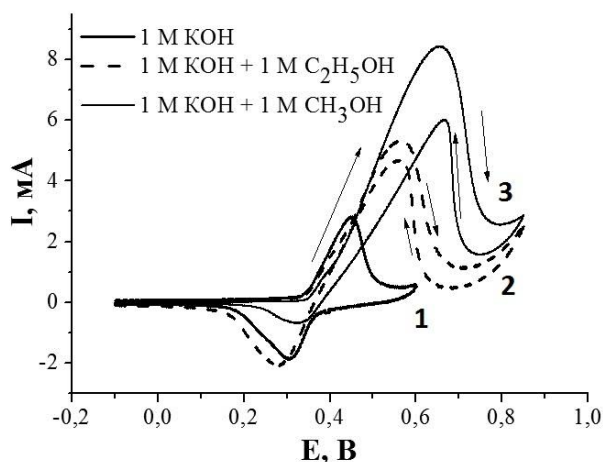


Рисунок 48. ЦВА-кривые, полученные на Ni/GC электроде при скорости развертки потенциала 0,2 В/с в растворах различного состава.

Несовпадение потенциалов анодных и катодных пиков друг с другом на ЦВА кривых в щелочных растворах, не содержащих спиртов, говорит, как уже отмечалось выше, о том, что процесс перезарядки лимитируется гетерогенной реакцией (39): $Ni(OH)_2 + OH^- - \bar{e} = NiOOH + H_2O$, т.е. или инжекцией OH^- -ионов в пленку из раствора, или переносом электрона из слоя гидрата никеля в подложку и, возможно, диффузией носителей тока в объеме пленки. Но, как видно из рис. 48 (сравни кривые 3, 2 с кривой 1), токи электроокисления спиртов в 2-3 раза выше токов перезарядки. Поэтому стадия переноса электронов из пленки в подложку не является лимитирующей процесс перезарядки. Вместе с тем, наблюдаемое превышение скорости окисления спиртов над скоростью перезарядки еще не говорит о том, что перенос электрона внутри пленки (т.е. диффузия носителей тока в ней) не может частично лимитировать как саму перезарядку, так и процессы окисления спиртов. Поэтому при обсуждении закономерностей перезарядки Ni(II)/Ni(III) следует исходить из возможности одновременного лимитирования этого процесса как стадией инжекции гидроксил-ионов в пленку, так и диффузией носителей заряда в объеме последней. Высказанное утверждение нуждается в дополнительном подтверждении, которое будет получено при дальнейшем анализе полученных результатов по окислению спиртов на никелевых подложках.

По данным рис. 48 видно, что на вольтамперных кривых, соответствующих катодной развертке потенциала, наблюдается наложение двух процессов: перезарядки

никеля и окисления этанола (метанола). Так, на участках ЦВА-кривых, отвечающих катодной развертке потенциала, после повторного пика окисления спирта, четко виден катодный пик перезарядки никеля. На первый взгляд, отсюда следует, что реакция окисления спиртов протекает лишь на поверхности пленки оксогидрата Ni, не затрагивая ее внутренние слои. Именно такой подход к трактовке особенностей электроокисления спиртов (и не только спиртов) на пленках пористого никеля использовался в ранее выполнявшихся исследованиях этих процессов [109]. Между тем, не исключено, что электроокисление спиртов протекает как на поверхности никелевых пленок, так и частично в их объеме. В этих условиях вход (инжекция) в пленку значительных количеств OH^- -ионов, требующийся для протекания перезарядки, должен несколько снижаться и, потому, процесс в целом может лимитироваться собственно реакцией окисления спирта и/или диффузией носителей тока в объеме пленки. Здесь следует подчеркнуть, что диффузия молекул спиртов в примыкающем к электроду растворе не может быть лимитирующей стадией при используемых достаточно высоких концентрациях (1 М). Подтверждением тому является установленное в данной работе отсутствие влияния перемешивания раствора на кинетику таких процессов (не иллюстрируется), равно как и ранее обнаруженная независимость скоростей электроокисления спиртов на каталитических (палладиевых) слоях от скорости вращения дискового электрода, имеющая место при тех же (1 М) концентрациях спиртов (см. раздел 3.3.4 далее).

В рамках сформулированных соображений о возможных особенностях процессов окисления спиртов на пленках пористого никеля неоговоренным пока остается вопрос о причинах возникновения пиковых токов на ЦВА-кривых электроокисления. Для объяснения этого феномена в литературе традиционно используется так называемая схема Флейшмана, согласно которой роль катализатора окисления спиртов играют частицы оксогидрата никеля NiOOH . При этом считается, что блокировка этих частиц в результате адсорбции на них промежуточных продуктов окисления ответственна за наблюдаемое ингибирование процесса окисления после прохождения анодного токового пика, в то время как возникновение катодного пика связывается с их десорбцией (см. главу 1 «Обзор литературы», стр. 28). Вместе с тем, нельзя исключить, что окисление спиртов может протекать через взаимодействие с некими промежуточными продуктами перезарядки никеля в щелочном растворе, о чем будет речь далее в разделе

3.2.7 («Обобщение данных по никелевым подложкам»). Так или иначе, выяснение поставленных вопросов требует привлечения дополнительных данных.

В связи со сказанным выше следует указать, что потенциалы пиков окисления спиртов при прямой (анодной) и обратной (катодной) развертке потенциала практически совпадают, хотя значения соответствующих анодных и катодных пиковых токов несколько различаются (см. рис. 48). Можно добавить, что совпадение потенциалов пиков окисления спиртов при наличии катодного пика перезарядки никеля наблюдалось также авторами работ [110 – 114]. Поэтому ради упрощения представления на последующих рис. 49, 50 приведены участки ЦВА-кривых, отвечающие развертке потенциала только в анодном направлении. Соответствующие результаты были получены при измерениях на пористом никелевом электроде в щелочных растворах с метанолом (рис. 49) и этанолом (рис. 50) при различных скоростях сканирования потенциала. Зависимости токов пиков окисления метанола и этанола от скорости развертки потенциала представлены на вставках к рис. 49 и 50 в координатах $\ln I_p - \ln v$.

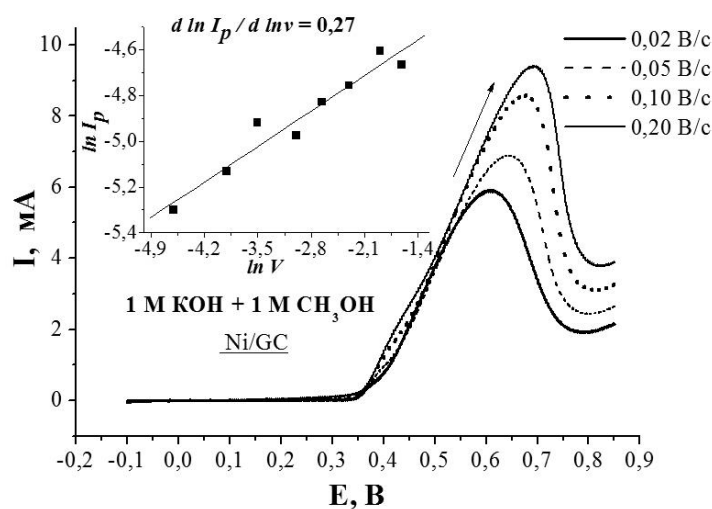


Рисунок 49. Вольтамперные кривые, полученные при разной скорости развертки потенциала. На врезке представлена зависимость $\ln I_p - \ln v$.

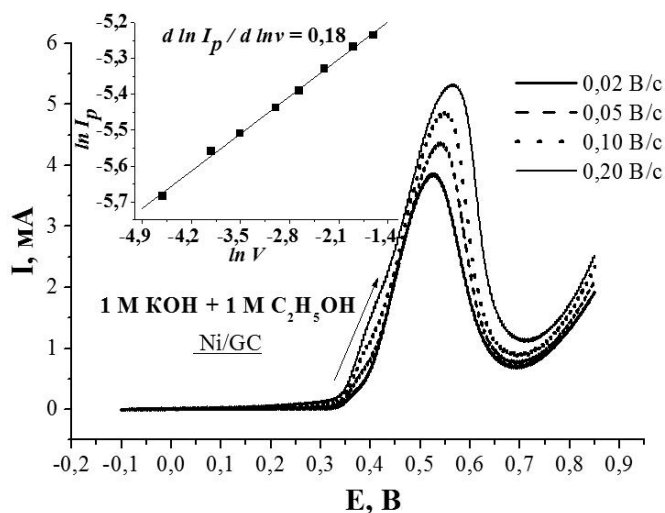


Рисунок 50. Вольтамперные кривые, полученные при разной скорости развертки потенциала. На врезке представлена зависимость $\ln I_p - \ln v$.

Как видно из этих рисунков, токи пиков окисления спиртов растут с увеличением скорости развертки потенциала. При этом зависимости пиковых токов от нее оказываются линейными в координатах $\ln I_p - \ln v$. Угловые коэффициенты таких зависимостей для процессов окисления метанола и этанола лежат в пределах $0,2 \div 0,3$ в отличие от угловых коэффициентов, равных $0,7 \div 0,8$ для процесса перезарядки. На наш взгляд, это обстоятельство говорит в пользу сформулированного выше предположения о том, что окисление спиртов на никелевой подложке лимитируется одновременно как стадией диффузии носителей тока в пленке (в основном, за счет медленного стока электронов от поверхности пленки), так и собственно реакцией окисления. При подобном объяснении можно ожидать, что характерная для диффузии корневая зависимость пиковых токов от скорости развертки потенциала будет ослаблена из-за увеличения скорости производства адсорбирующихся промежуточных продуктов окисления с ростом скорости развертки потенциала. Более подробное обсуждение этого вопроса требует привлечения дополнительных результатов по электроокислению спиртов на *Ni/GC* электродах.

Итак, полученные в щелочных спиртовых растворах данные вольтамперометрических измерений свидетельствуют о том, что окисление спиртов на никелевом электроде происходит в ходе протекания перезарядки Ni(II)/Ni(III) , что согласуется с литературными данными [75, 62 – 63]. Процесс окисления, по-видимому, сопровождается адсорбцией промежуточных продуктов, ингибирующей его дальнейшее протекание, и, возможно, частично лимитируется диффузией заряда внутри объема

пленки гидрата/оксогидрата никеля. К сказанному следует добавить, что ЦВА-кривые окисления спиртов на электродах с различным количеством осажденного никеля несущественно менялись по сравнению с кривыми, обсуждавшимися выше. Поэтому соответствующие результаты не иллюстрируются.

3.2.5 Импульсная хроноамперометрия

Пористые никелевые электроды были исследованы хроноамперометрическим методом. При этом на электрод накладывали импульс потенциала от некоторого значения ($-0,8$ В), при котором на никелевом электроде, согласно предварительным измерениям никаких фарадеевских процессов не протекает, до различных значений потенциала ($-0,4$; $0,0$; $0,4$; $0,5$ и $0,6$ В), и фиксировали изменение тока (I) во времени (t). На рис. 51 приведены $I(t)$ -кривые, полученные в 1 М растворе КОН; на рис. 52 – в щелочном растворе с добавкой 1 М этанола при изменении потенциала в импульсном режиме.

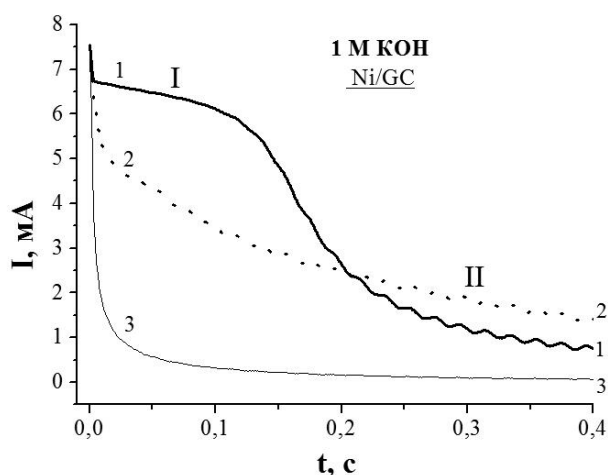


Рисунок 51. Хроноамперограммы, полученные на никелевом электроде при изменении потенциала в импульсном режиме от $-0,8$ В до разных значений (В): 1 – $0,5$; 2 – $0,4$; 3 – $0,0$.

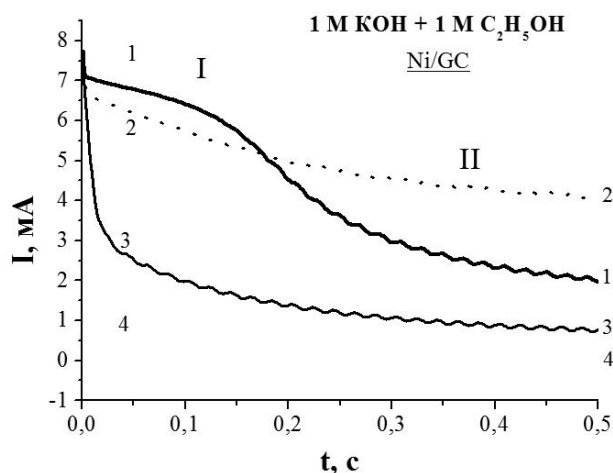


Рисунок 52. Хроноамперограммы, полученные на никелевом электроде при изменении потенциала в импульсном режиме от $-0,8$ В до разных значений (В): 1 – 0,6; 2 – 0,5; 3 – 0,4; 4 – 0,0.

Кривые 3 и 4 рис. 51 и 52, соответственно, отвечая скачку потенциала от $-0,8$ до 0,0 В, характеризуются весьма быстрым спадом тока до практически нулевой его величины. С последующим ростом амплитуды задаваемого потенциала наблюдаются задержка тока (область I) и последующий относительно быстрый спад тока (область II), связанные с протеканием перезарядки пленки и, скорее всего, с процессом ингибирования окисления спиртов в случае спиртовых щелочных растворов (рис.52). Согласно схеме Флейшмана, таким процессом следует считать экранирование частиц оксигидрата никеля за счет адсорбции на них продуктов окисления спиртов, приводящее к торможению (ингибированию) процесса окисления в целом. При этом в отличие от традиционной трактовки, такое торможение нужно полагать протекающим не только на поверхности пленки, но и в ее объеме.

Правильность этого вывода можно подтвердить доказательством от противного. Так, можно, все-таки, полагать, что ингибирование (адсорбция продуктов окисления) имеет место только на поверхности пленки. Тогда реализующаяся у ее поверхности концентрация продуктов окисления спиртов должна быть весьма мала, коль скоро таких продуктов нет в толще раствора и их коэффициенты диффузии достаточно высоки (порядка 10^{-5} см²/с). В этих условиях адсорбция образующихся продуктов окисления на поверхности пленки может определяться лишь их накоплением в относительно большом объеме раствора, примыкающего к электроду. Таким образом, разумно считать, что спад тока в зоне II (см. рис. 52), отвечающий ингибированию окисления спиртов за счет накопления в объеме раствора продуктов таких реакций, должен быть очень медленным.

Скорость ингибирования в рамках рассматриваемого механизма его возникновения можно было бы заметно увеличить, если предположить, что связывание продуктов окисления на частицах оксигидрата никеля является очень прочным. Иными словами, при таком объяснении константу скорости адсорбции продукта окисления следует предполагать настолько много большей константы скорости его десорбции, что для протекания адсорбции продукта в заметном количестве не требуется его достаточно высокой приповерхностной концентрации. Однако, это предположение означало бы наличие на никелевых подложках такого же существенного различия в потенциалах анодных и катодных пиков окисления спиртов, которое имеет место в случае электродов с подложками, содержащими палладий (см. разделы 3.1.3 и далее 3.3.4). Как уже отмечалось ранее, подобное различие отсутствует для обсуждаемых *Ni/GC* электродов. Поэтому высказанное выше предположение об исключительно поверхностном характере адсорбции и возникающем вследствие того ингибировании окисления спиртов на никелевых подложках следует считать не согласующимся с опытом.

Альтернативой такому предположению и, вместе с тем, простейшим объяснением наблюдаемых закономерностей является сделанное ранее (и пока предположительное) допущение об ингибировании окисления спиртов не только на поверхности, но и в объеме пленок никеля. В самом деле, ничто не запрещает считать, что молекулы спирта, как и OH^- ионы, а также молекулы воды, внедряются в объем слоя гидрата/оксигидрата никеля. Поэтому можно думать, что при наличии в последнем оксигидрата никеля (или каких-то промежуточных форм Ni(III)), т.е. в условиях перезарядки Ni(II)/Ni(III) , окисление спирта будет протекать как на поверхностных, так и на объемных частицах Ni(III) . Образующийся при этом продукт окисления (в простейшем случае один) можно полагать сорбирующимся либо на частицах Ni(III) , либо Ni(II) и частично диффундирующим в примыкающий к электроду раствор. Разумно также считать, что вероятность переноса заряда с такой частицы с адсорбированным продуктом окисления на соседнюю частицу, свободную от последнего (Ni(II) или Ni(III) , соответственно), заметно меньше вероятности переноса в отсутствие продукта на таких соседних частицах никеля разной степени окисления. Следует также указать, что при такой трактовке нет необходимости предполагать сильное различие указанных вероятностей; эффект торможения переноса заряда в пленке и, потому, ингибирование окисления спиртов из-за полислойности пленки должны быть выражены гораздо сильнее, чем при

исключительно поверхностном характере реакции окисления. К сказанному следует добавить, что выход продуктов окисления из никелевой пленки должен быть несколько затруднен по причине малости коэффициентов диффузии в твердых телах. Поэтому для обсуждаемого механизма ингибирования не требуется предполагать сильную адсорбцию продуктов окисления спиртов на тех или иных частицах никеля (см. выше) и в этом отношении можно считать, что предлагаемый механизм не противоречит опыту.

Проведенное обсуждение аргументировалось на примере данных, полученных на *Ni/GC* электродах в этанол-содержащих щелочных растворах. Однако те же аргументы можно использовать при обсуждении результатов по электроокислению метанола, так как их отличие от данных, приведенных выше, носит только количественный характер. В частности, как и в случае этанола, при электроокислении метанола потенциалы пиковых токов, отвечающих прямому (анодному) и обратному (катодному) направлениям развертки, практически совпадают. Поэтому и в случае метанола нельзя говорить о сильной (прочной) адсорбции продуктов его окисления на поверхности пленок никеля.

Итак, в рамках представлений об ингибировании электроокисления спиртов за счет адсорбции продуктов этих реакций есть основания полагать, что процесс окисления протекает как на поверхности пленок гидрата/оксигидрата никеля, так и в их объеме. Альтернативой подобной трактовки может быть только предположение о протекании некоего процесса авто-ингибирования никелевых пленок, например, при взаимодействии спиртов с каким-то промежуточным продуктом перезарядки никеля. Это может иметь место в условиях протекания в пленке относительно медленной химической реакции (см. раздел 3.2.7) или фазового перехода пленок, инициируемого потенциалом.

Протекание дополнительных процессов в пленках гидрата/оксигидрата никеля кажется возможным в связи с установленным ранее сдвигом потенциалов перезарядки Ni(II)/Ni(III) к более положительным значениям со временем хранения никелевых электродов (см. раздел 3.2.3, рис. 45). На возможность их протекания указывает и то, что наблюдаемый в потенциостатических условиях спад тока не исчерпывается указанными выше двумя фазами релаксации даже в случае растворов, не содержащих спиртов. Процесс релаксации тока не заканчивается по истечении 8÷9 минут с момента фиксации на электроде положительных потенциалов, по своей амплитуде больших, чем 0,4 В. Это обстоятельство иллюстрируется рис. 53, на котором приведены типичные кривые

релаксации тока, полученные на Ni/GC электроде в этанол-содержащих растворах 1 М КОН.

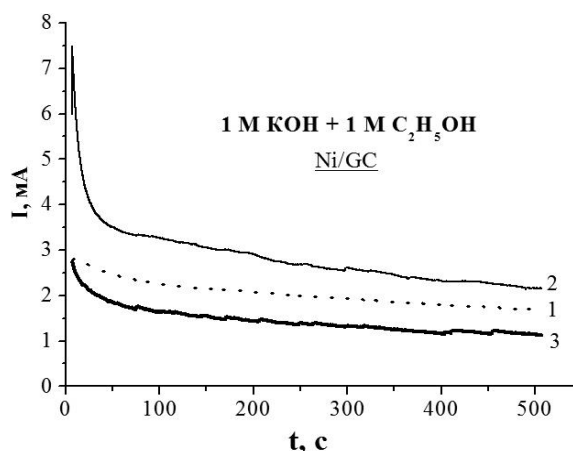


Рисунок 53. Типичные кривые релаксации тока на Ni/GC при скачке потенциала от $-0,8$ В до разных значений (В): 1 – $0,45$; 2 – $0,6$; 3 – $0,8$.

Спад токов в ходе такой медленной релаксации (начиная со времен порядка 50 с) в пределах погрешности измерений отвечает линейным зависимостям в координатах $\ln I(t)$ против $\ln t$ (см. рис. 54). Как видно из данных рис. 54, при задании различных потенциалов в зоне окисления этанола соответствующие кривые смещаются практически параллельно друг другу. Из того же рисунка также видно, что смещение этих кривых относительно друг друга имеет экстремальный характер (начальный отрезок кривой, отвечающей фиксации потенциала $0,6$ В, существенно больше начальных отрезков аналогичных кривых при фиксации потенциалов $0,45$ В и $0,8$ В). Более подробная информация об угловых коэффициентах (α) и начальных отрезках ($\ln Const(E)$) обсуждаемых зависимостей приведена в табл. 6.

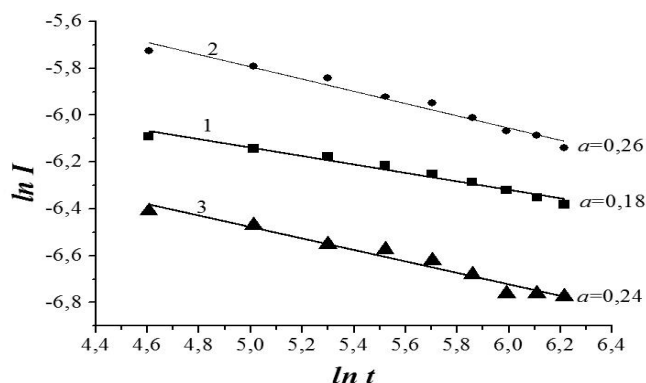


Рисунок 54. Зависимости тока от времени в координатах $\ln I - \ln t$, полученные на никелевом электроде при изменении потенциала от $-0,8$ В до разных значений (В): 1 – $0,45$; 2 – $0,6$; 3 – $0,8$.

Таблица 6.

	<i>E, В</i>									
	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70	0,75	0,80
<i>α</i>	0,07	0,10	0,18	0,26	0,28	0,26	0,18	0,21	0,28	0,24
<i>ln Const(E)</i>	8,74	6,78	5,24	4,42	4,18	4,49	5,53	5,80	5,25	5,25

Здесь следует подчеркнуть, что наблюдаемые в ходе обсуждаемой сейчас медленной релаксации углы наклона α зависимостей $\ln I(t) = \ln \text{Const}(E) - \alpha \ln t$ (или показатели степени в зависимостях $I(t) = \text{Const}(E) \cdot t^{-\alpha}$) в интервале потенциалов, отвечающих электроокислению спирта, примерно постоянны и оказываются меньше, чем $\frac{1}{2}$ – значение, характерное для диффузионных процессов. Это еще раз говорит о том, что обнаруженная медленная релаксация тока обусловлена не диффузией спирта к поверхности электрода, а неким дополнительным процессом. Каковы же причины этого дополнительного процесса? По-видимому, они те же, что и ответственные за смещение потенциалов перезарядки Ni(II)/Ni(III) в сторону более положительных значений, при длительном использовании никелевых электродов или их хранении (см. выше и раздел 3.2.3). В качестве подтверждения такому предположению можно указать, что практически та же медленная релаксация тока была обнаружена в ходе проведения аналогичных хроноамперометрических измерений на никелевых электродах в щелочных растворах, не содержащих спиртов (см. рис. 55).

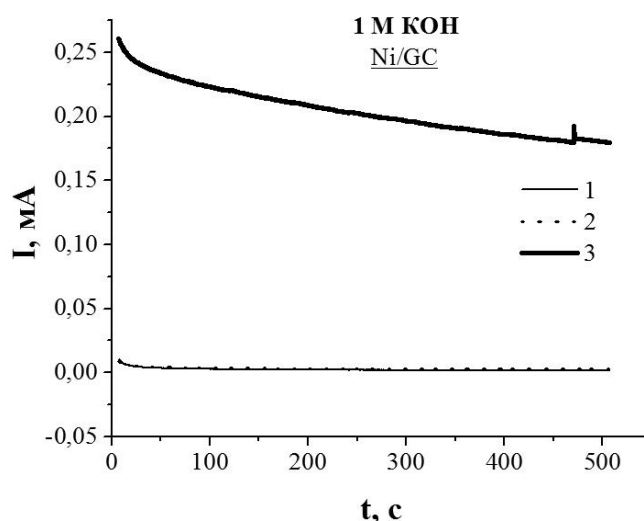


Рисунок 55. Типичные кривые релаксации тока, полученные при скачке потенциала от $-0,8$ В до разных значений (В): 1 – 0,40; 2 – 0,45; 3 – 0,60.

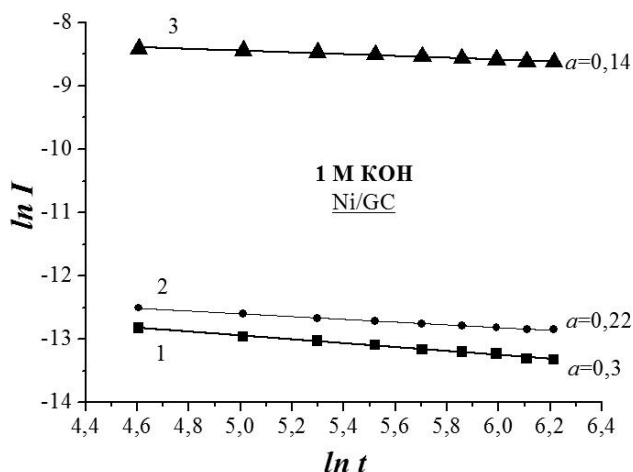


Рисунок 56. Зависимости тока от времени в координатах $\ln I - \ln t$, полученные на никелевом электроде при изменении потенциала от $-0,8$ В до разных значений (В): 1 – 0,40; 2 – 0,45; 3 – 0,60.

Таблица 7.

	<i>E, В</i>		
	0,40	0,45	0,60
<i>α</i>	0,30	0,22	0,14
<i>ln Const(E)</i>	11,41	11,51	7,74

Из данных, представленных на рис. 56, видно, что в интервале времен примерно от 100 до 500 с, как и в случае растворов со спиртом, зависимость тока от времени линейризуется при использовании двойных логарифмических координат $\ln I(t)$ против $\ln t$. При этом тангенсы углов наклона таких зависимостей оказываются близкими к обнаруживаемым для спиртовых растворов (сравни данные табл. 6 и 7). Однако начальные отрезки сопоставляемых зависимостей ($\ln \text{Const}(E)$) зависят от фиксируемого потенциала различным образом; если в спиртовых растворах они меняются, как отмечалось, экстремально, то в случае чисто щелочных – монотонно. Соответственно этому и токи, реализующиеся при достаточно большом времени от момента фиксации потенциала (например, через 500 с), меняются в указанных системах тем же образом.

3.2.6 Спектры электрохимического импеданса в фоновых и спиртовых щелочных растворах

На всех никелевых электродах в щелочных 1 М растворах КОН, а также в щелочных растворах спиртов были сняты спектры электрохимического импеданса в широком интервале изменения частот (от 0,1 до 100000 Гц) с амплитудой 0,01 В при

различных значениях опорного потенциала электрода ($E = E_0 + \delta E$, $\delta E = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$, где E_0 – опорный потенциал, ω – угловая частота накладываемого переменного напряжения, ε_0 – его амплитуда). При каждом опорном потенциале E_0 никелевый электрод выдерживался в течение 300 с, после чего проводились измерения импеданса. Использование такой процедуры полагалось целесообразным в связи с обнаруженным выше феноменом медленной релаксации тока.

На рис. 57 приведены диаграммы Найквиста при различных значениях опорного потенциала, полученные на никелевых электродах в 1 М растворе КОН.

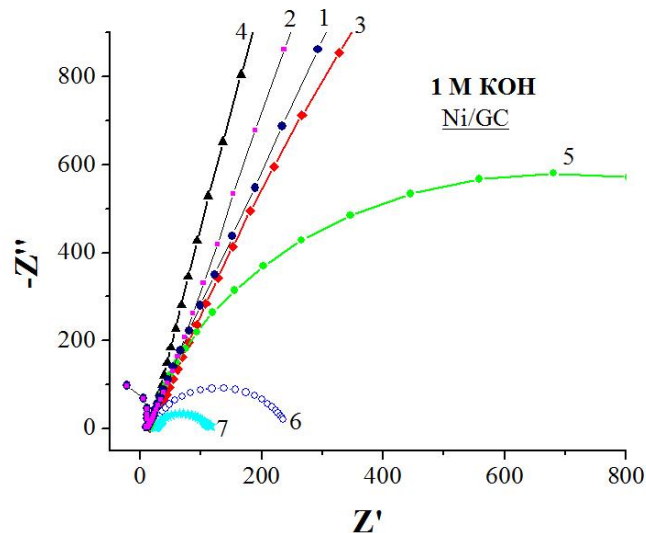


Рисунок 57. Диаграммы Найквиста, полученные при различных опорных потенциалах (В): 1 – 0,2; 2 – 0,25; 3 – 0,3; 4 – 0,4; 5 – 0,5; 6 – 0,55; 7 – 0,6. Z' , $-Z''$ – реальная и мнимая составляющие импеданса (Ом).

Диаграммы Найквиста, полученные для потенциалов, при которых можно не считаться с протеканием фарадеевских процессов (примерно до 0,4 В, кривые 1 – 4), обладают малой кривизной так, что в первом приближении их можно полагать линейными. При потенциалах, более положительных, чем 0,4 В (кривые 5 – 7), появляются полуокружности, отвечающие протеканию на электроде процессов переноса заряда, а именно выделению кислорода.

Был проведен анализ участков спектров в низкочастотной области. Для этого полученные спектры импеданса (кривые 1 – 4 на рис. 57) представлялись в координатах: $-Z''$ (Ом·см²) от ω^{-1} (рад⁻¹/с⁻¹). Полученные результаты представлены графически на рис. 58.

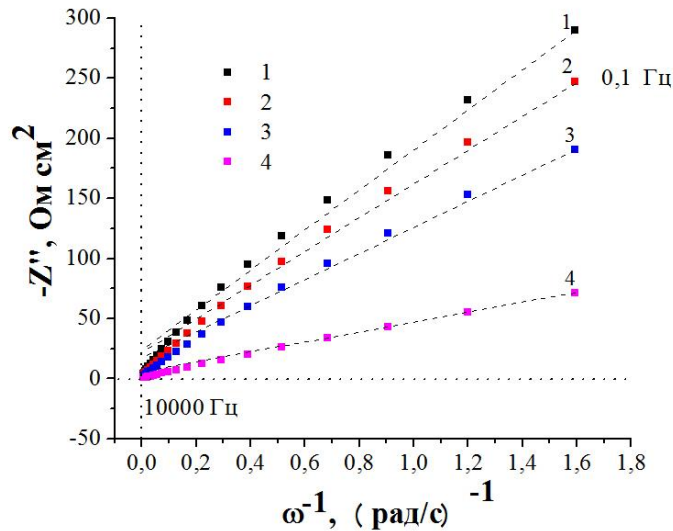


Рисунок 58. Диаграммы Найквиста никелевого электрода, полученные при различных опорных потенциалах (В): 1 – 0,2; 2 – 0,25; 3 – 0,3; 4 – 0,4.

Из этого рисунка видно, что в зоне низких частот для всех опорных потенциалов наблюдаются примерно линейные зависимости мнимой составляющей импеданса от обратной частоты. Ненулевые начальные отрезки этих зависимостей говорят о наличии дисперсии емкости исследуемых пористых никелевых электродов с частотой ω . Аналогичный феномен емкостной дисперсии наблюдался в случае электродов, модифицированных пленками поли-фенилендиамина [115]. Как и в этой последней работе, для оценки емкости никелевых электродов определялись углы наклона зависимостей $-Z''(\omega^{-1})$ в соответствии с уравнением:

$$-Z'' = 1/\omega C_{LF}, \quad (40)$$

где $-Z''$ – мнимая часть импеданса, C_{LF} – низкочастотная емкость. Определенные по ним значения C_{LF} приведены в табл. 8.

Дальнейшая количественная обработка полученных спектров импеданса проводилась с учетом теоретических соотношений модели однородной пленки редокс-полимеров [116]. В частности, было обнаружено, что на зависимостях мнимой ($-Z''$) и реальной (Z') составляющих импеданса от обратного корня из круговой частоты ($\omega^{-1/2}$) можно выделить узкие области почти параллельных линейных участков. В соответствии с теорией Матиаса-Хааса, величина константы Варбурга σ_w определяется из таких участков по уравнению:

$$-Z'' = \sigma_w \cdot \omega^{-1/2}, \quad (41)$$

в то время как вещественная составляющая Z' при этом дается соотношением:

$$Z' = Z'(\infty) + \sigma_w \cdot \omega^{-1/2}, \quad (42)$$

где $Z'(\infty)$ – значение вещественной составляющей, экстраполированное на бесконечно большую частоту ω . Значения σ_w определялись из наклона уходящей в ноль касательной к зависимости $-Z''$ от $\omega^{-1/2}$, которая была параллельна линейному участку зависимости Z' от $\omega^{-1/2}$. Графические примеры расчетов величин констант Варбурга σ_w представлены на рис. 59 а, б.

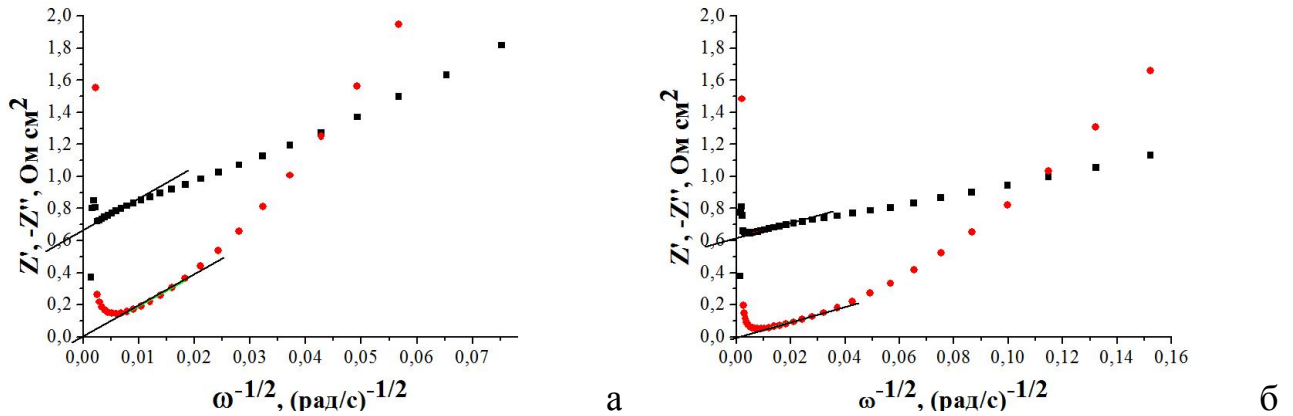


Рисунок 59. Примеры расчета по методу Матиаса-Хааса констант Варбурга для Ni электрода при различных опорных потенциалах (E): а – 0,2; б – 0,4.

Рассчитанные значения низкочастотной емкости (C_{LF}) и константы Варбурга (σ_w) в растворе 1 М КОН для никелевого электрода представлены в табл. 8.

Таблица 8.

E, V	$C_{LF}, мФ/см^2$	$\sigma_w, Ом см^2/с^{1/2}$
0,2	4,61	19,26
0,25	7,27	13,65
0,3	27,63	3,81
0,4	21,44	3,25

Как видно из этой таблицы, значения емкостей при разных величинах опорного потенциала различаются. В областях потенциалов $< 0,3$ В (т.е. до потенциалов перезарядки никелевого электрода) значения низкочастотной емкости ($3 \div 4$ мФ/см²) согласуются со значениями емкости двойного слоя на никелевых подложках (Ni/GC) (порядка $2 \div 3$ мФ в расчете на 1 см² видимой поверхности (табл. 3)), рассчитанными из импульсных гальваностатических $E(t)$ – кривых. Значения низкочастотной емкости при потенциалах перезарядки (~ 27 мФ/см²) близки к значениям, полученным на основании данных ЦВА-кривых (рис. 44) и импульсных гальваностатических кривых (порядка 20 мФ/см²). Близость значений таких емкостей, определенных разными методами,

говорит о достаточной надежности выполненных определений низкочастотной емкости и постоянной Варбурга по частотным зависимостям составляющих импеданса.

Как уже говорилось, перед снятием спектров импеданса электроды предварительно поляризовали в течение 500 секунд при нужном (опорном) значении потенциала до установления достаточно медленно меняющегося тока. Были построены зависимости таких токов от значений потенциала, при которых они устанавливались в течение 500 с. Эти зависимости, полученные на никелевом электроде в 1 М растворе КОН, показаны на рис. 60.

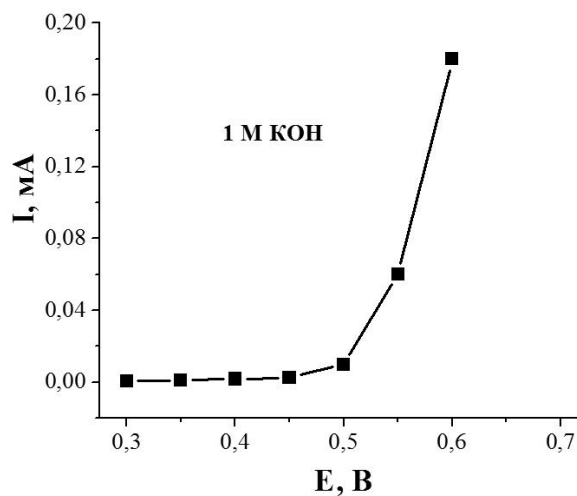


Рисунок 60. Зависимость стационарного тока от потенциала для Ni электрода.

Можно видеть, что в 1 М растворе КОН при потенциалах, больших 0,45 В, наблюдается увеличение таких токов (рис. 60), обусловленное выделением кислорода, что согласуется с появлением полуокружностей на диаграммах Найквиста в этом интервале потенциалов (рис. 57).

На рис. 61 приведены диаграммы Найквиста при различных значениях опорного потенциала, полученные на Ni электродах в щелочном растворе уже с добавлением 1 М этанола.

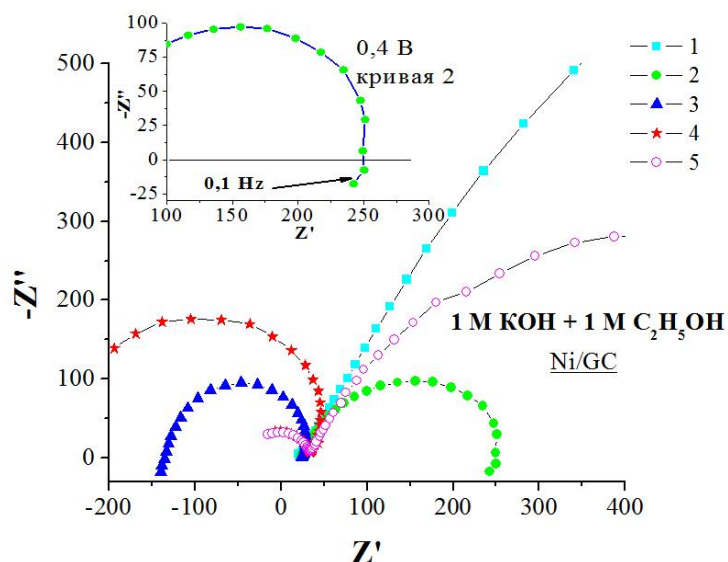


Рисунок 61. Диаграммы Найквиста, полученные при различных опорных потенциалах (В): 1 – 0,3; 2 – 0,4; 3 – 0,5; 4 – 0,65; 5 – 0,7.

Z' , $-Z''$ – реальная и мнимая составляющие импеданса (Ом).

Диаграмма Найквиста, полученная в щелочных этанольных растворах при опорном потенциале 0,3 В (кривая 1), где еще отсутствуют фарадеевские процессы, обладает малой кривизной. Последняя возрастает с увеличением потенциала до 0,4 В так, что соответствующая диаграмма принимает форму полуокружности (кривая 2 на рис. 61), расположенной в области положительных значений реальной составляющей импеданса Z' . Как и в работе [111], возникновение части полуокружности с положительной мнимой составляющей импеданса $Z'' > 0$ (см. на врезке к рис. 61 – кривая 2) может свидетельствовать об адсорбции продуктов окисления спиртов на частицах оксигидрата никеля (см. подробнее в разделе 3.2.7 «Обобщение данных по никелевым подложкам»). В случае же более положительных потенциалов (кривые 3 – 5) на диаграммах Найквиста возникают полуокружности, участки которых частично (а для кривых 3 и 4 полностью) расположены в зоне отрицательной составляющей импеданса Z' . При этом, по мере роста потенциала, радиус этих полуокружностей увеличивается (кривые 3, 4), а с переходом на потенциал 0,7 В отрицательная полуокружность почти полностью исчезает. Обнаруживаемая на кривой 5 ветвь полуокружности в положительном интервале значений реальной составляющей импеданса обусловлена уже последующим процессом выделения кислорода.

Зависимости медленно меняющихся токов (при 500 с) от значений потенциала, при которых устанавливались эти токи на никелевом электроде в растворе 1 М KOH + 1 М этанол, показаны на рис. 62.

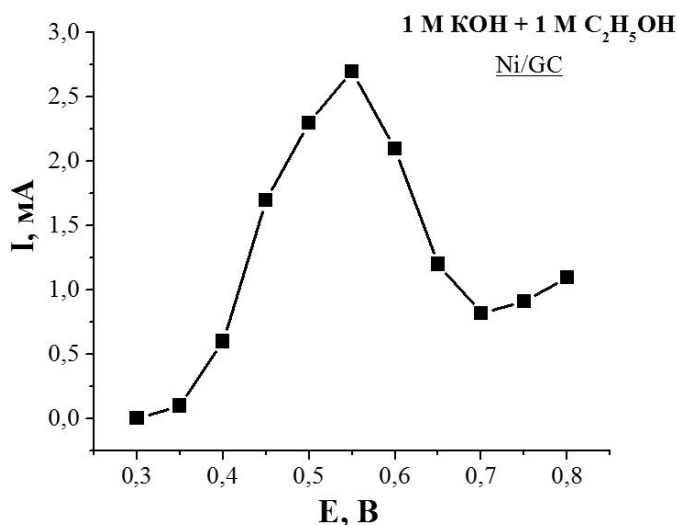


Рисунок 62. Зависимость стационарного тока от потенциала.

Из рис. 60 и 62 видно, что такие токи малы в области потенциалов, при которых на никелевом электроде практически отсутствуют фарадеевские процессы. В области потенциалов перезарядки никеля и окисления спирта стационарные токи резко возрастают. При этом значения токов в растворах, содержащих спирт, проходят через максимум. Уменьшение стационарных токов, т.е. фактически возникновение отрицательного сопротивления, сопровождается появлением отрицательных значений реальной составляющей импеданса на диаграммах Найквиста (рис. 61, кривые 3 – 5). В области наиболее положительных потенциалов, где начинает протекать следующий электродный процесс (выделение O₂) и сопротивление становится положительным, стационарные токи вновь увеличиваются, что сопровождается появлением полуокружностей с положительным сопротивлением на диаграммах Найквиста (рис. 61, кривая 5).

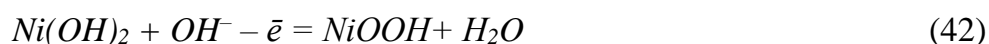
Такие полученные результаты, как экстремальная зависимость стационарных токов от потенциала, совпадение потенциалов пика окисления спиртов при развертке потенциала в анодном и катодном направлениях и угловые коэффициенты зависимостей тока пика от скорости развертки потенциала в координатах $\ln I_p - \ln v$, равные $0,2 \div 0,3$, говорят о том, что процесс окисления спиртов не имеет диффузионных ограничений со

стороны раствора, но контролируется процессами, протекающими на поверхности и в объеме пленки гидроксида никеля.

Существенного влияния толщины никелевого осадка на форму получаемых зависимостей составляющих импеданса, не обнаруживалось.

3.2.7 Обобщение данных по никелевым подложкам

В соответствии с имеющимися литературными данными выше было показано, что в щелочных растворах на *Ni/GC* электродах образуется достаточно тонкий слой гидроокиси Ni(II), претерпевающий с ростом анодной поляризации электроокисление до оксогидрата Ni(III) с участием OH⁻-ионов:



Поскольку токи, реализующиеся на *Ni/GC* электроде в потенциостатических условиях при больших временах (смотри главу 3.2.6), малы по сравнению с токами в режиме циклической вольтамперометрии, присутствующий на электроде слой гидроксидов никеля можно в ходе перезарядки Ni(II)/Ni(III) считать в первом приближении постоянным по своей толщине. Это позволяет использовать для описания его электродных свойств известные теоретические представления о переносе заряда в пленках редокс-полимеров [88]. Как уже отмечалось, несколько меньшие единицы значения $(0,7 \div 0,8)$ показателя степени зависимости пиковых токов перезарядки от скорости развертки потенциала $I_p(v)$ говорят о заторможенности той или иной промежуточной стадии брутто-реакции (42). О том же свидетельствует наличие разности между катодным и анодным потенциалами этих пиков и ее возрастание с увеличением скорости развертки v . В качестве таких замедленных стадий следует рассматривать только стадии инжекции заряда (либо электронов из пленки в подложку электрода, либо OH⁻-ионов из примыкающего раствора в объем пленки) и диффузионную, отвечающую переносу заряда внутри пленки, поскольку стадия диффузии OH⁻-ионов в растворе не является лимитирующей процесс перезарядки (отсутствует влияние перемешивания раствора). При этом наиболее вероятным представляется лимитирование процесса перезарядки указанными выше стадиями инжекции заряда, т.к. пропорциональность пиковых токов скорости развертки v в степени $0,7 \div 0,8$ наблюдается в достаточно широком интервале значений v ($0,01 \leq v \leq 0,20$ В/с) без постепенного снижения этой степени вплоть до $1/2$ – значения, характерного для сугубо диффузионных процессов [114, см. также [88]].

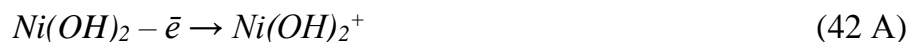
Вольтамперные кривые пленок редокс-полимеров для случая лимитирования электродного процесса стадиями инжекции заряда были проанализированы Воротынцевым с соавторами в работе [84]. Для записи скоростей инжекции в указанной статье использовалось уравнение Батлера-Фольмера [108] с последующим численным решением соответствующих уравнений. В результате этих расчетов было показано, что различие потенциалов, при которых на ЦВА-кривых реализуются катодные и анодные пики токов, действительно, должно наблюдаться в указанном режиме протекания электродного процесса и возрастать по мере роста скорости развертки v . В то же время, величины пиковых токов, рассчитанных в [84], должны быть пропорциональны скорости развертки потенциала ($I_p \sim v$), по крайней мере, в случае одинаковых коэффициентов переноса стадий инжекции заряда ($\alpha = \beta = 1/2$). Поэтому можно говорить только о качественном согласии выводов статьи [84] с экспериментальными результатами, полученными в данном исследовании. Вместе с тем, обсуждая цитируемую работу более подробно, следует отметить ее определенный недостаток, связанный с применением в ней уравнения Батлера-Фольмера. Хорошо известно, что это уравнение не содержит так называемых поправок Фрумкина, использование которых необходимо при корректном учете влияния строения двойного электрического слоя (ДЭС) на скорость протекания электродных реакций (в рассматриваемом случае инжекции заряда на границах раздела подложка/пленка и пленка/раствор). Поэтому можно априорно говорить лишь о полуколичественном характере теоретических результатов, полученных в [84]. Действительно, проведенное недавно более детальное рассмотрение (Анищенко и др. [117]) показало, что учет поправок на строение ДЭС приводит к заметным отклонениям расчетных ЦВА-кривых от установленных в работе [84]. Так, рассчитанные пиковые токи I_p оказались несколько большими, чем найденные в [84], а их зависимость от скорости развертки потенциала v заметно слабее, чем пропорциональная, но близкой (а именно, $I_p \sim v^{3/4}$) к наблюдаемой в данном исследовании (см. выше). Таким образом, результаты указанного корректного описания подтверждают сделанное выше заключение о заторможенности стадии инжекции заряда на той или другой границе пленки гидрата никеля.

Существенным для дальнейшей трактовки процессов на *Ni/GC* электродах, является установленный выше (и в ряде параллельных работ [110; 112 – 113]) тот факт, что токи электроокисления спиртов при введении последних в щелочные растворы

значительно превышают пиковые токи процесса перезарядки Ni(II)/Ni(III) . Как ранее указывалось, такое превышение говорит о заторможенности инъекции в пленку OH^- -ионов, а не лимитирования процесса перезарядки инъекцией электронов из пленки в подложку.

Переходя теперь к обсуждению установленных в данном исследовании закономерностей электроокисления спиртов на пленках гидрата/оксигидрата никеля, необходимо еще раз отметить, что обычно оно проводится в рамках представлений, сформулированных еще Флейшманом [36; 118], согласно которым катализирующими окисление спиртов являются частицы оксигидрата NiOOH . Реакция электроокисления полагается при этом протекающей на границе раздела пленки с раствором с отводом электронов от образующихся поверхностных частиц Ni(II) через пленку к электродной подложке за счет все той же реакции перезарядки Ni(II)/Ni(III) фрагментов пленки в ее объеме. Поскольку в такой простой схеме не возникает наблюдаемого на опыте торможения процесса электроокисления спиртов с ростом анодного потенциала, то согласно существующим представлениям предполагается, что частицы оксигидрата никеля постепенно, а затем и полностью экранируются в результате адсорбции на них продуктов окисления спиртов. Факт адсорбции продуктов окисления на пленках никеля можно считать подтвержденным экспериментально. Так, для электродов, модифицированных пленками никеля, при измерениях их импеданса в щелочных растворах спиртов в зоне низких частот накладываемого переменного напряжения на годографах Найквиста обнаруживаются полуокружности с положительной мнимой составляющей импеданса $Z'' > 0$, характерные для адсорбционных процессов [111]. Появление, по крайней мере, частей таких полуокружностей было обнаружено и в данной работе (см. рис. 61, врезка), однако факт их возникновения, по нашему мнению, еще не однозначно говорит об адсорбции на частицах оксигидрата никеля. К сказанному следует добавить, что в случае выраженной адсорбции на частицах NiOOH можно было бы ожидать заметного различия в потенциалах, соответствующих пиковым токам электроокисления спиртов при анодном и катодном направлениях развертки (из-за априорной зависимости адсорбции от потенциала электрода). Во всяком случае, такое различие положения пиков имеет место, например, для платиновых и палладиевых катализаторов окисления спиртов [см. раздел 3.1.3 и далее 3.3.4]. В данном исследовании, как и в работах [110 – 113], таких различий не наблюдается. В связи с

этим, нельзя исключать, что торможение электроокисления спиртов на пленках никеля обусловлено, в основном, каким-то другим фактором, нежели адсорбция продуктов окисления на частицах катализатора. Одной из возможных причин представляется участие в электроокислении спиртов некоего промежуточного, а не конечного (NiOOH) продукта перезарядки никеля. В самом деле, брутто-реакция (42) может быть представлена в виде последовательных стадий:



в которых участвуют два промежуточных продукта, а именно $\text{Ni}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$. Можно показать, что при замедленности стадии (42 В) распада гидрата $\text{Ni}(\text{III})$ зависимость его содержания в пленке от потенциала электрода в ходе анодной развертки должна быть экстремальной. Поэтому, если указанная детализация реакции (42) правильна, то катализирующим агентом окисления спиртов могут оказаться частицы гидрата $\text{Ni}(\text{III})$, а не его оксигидрата NiOOH . Практически та же мысль о возможном каталитическом эффекте иных продуктов окисления никеля была высказана и Флейшманом [118]. Им и рядом других авторов [111; 119] предполагалось, что, наряду с образованием $\text{Ni}(\text{III})$, в ходе перезарядки образуется и высший окисел никеля NiO_2 за счет реакции:



с последующим окислением на нем этилового спирта до уксусной кислоты и регенерацией исходных частиц гидрата $\text{Ni}(\text{II})$:



В такой схеме более эффективным катализатором могут оказаться как гидрат $\text{Ni}(\text{III})$, так и оксигидрат никеля, если образование окисла NiO_2 является относительно медленным по сравнению с окислением спиртов на указанных промежуточных продуктах рассматриваемого процесса окисления никеля.

С учетом высказанных выше замечаний по данному разделу работы можно сделать следующие выводы:

1. При осаждении никеля на стеклографитовую подложку по методике С.А. Marozzi, А.С. Chialvo [19] образуются высокопористые металлические матрицы никеля с большим фактором шероховатости и хорошей механической прочностью.
2. На образованном указанным способом никелевом электроде в щелочном растворе в области потенциалов больше 0,35 В наблюдаются анодные пики, отвечающие процессу перезарядки пленки гидроксида никеля.
3. Проведенные исследования показали, что реакция перезарядки в щелочном растворе, по крайней мере, частично лимитируется инжекцией гидроксил-ионов в пленку гидрата/оксигидрата никеля. Протекание реакции сопровождается медленной релаксацией тока, обусловленной, вероятно, изменением степени гидратации пленки и/или нарастанием пленки гидроксида никеля.
4. Электроокисление спиртов на никелевых электродах в используемых щелочных растворах протекает как на поверхности пленки никеля, так и частично в ее объеме. Окисление спиртов может осуществляться в результате их взаимодействия с промежуточными продуктами перезарядки пленки никеля и сопровождается ингибированием процесса за счет адсорбции продуктов окисления спиртов на катализирующих окисление частицах (например, оксигидрата никеля NiOOH).

3.3 Исследование каталитического слоя палладия, нанесенного на никелевые подложки

3.3.1 Снятие кривых заряжения в фоновых растворах электролитов

В качестве подложки для нанесения наночастиц палладия был использован пористый никель (*Ni-Cu*), полученный электролитически по методике [21], и пористый никель (*Ni*), полученный по методике [19]. Для *Ni* электрода, полученного по методике [19], масса никеля составила 2,6 мг/см², для электрода *Ni-Cu* – 300 мкг/см². На эти подложки были осаждены каталитические слои палладия с различным содержанием последнего. Их электрохимическое осаждение проводилось из кислых растворов (рН 3÷4), содержащих смешанные глицинатно-хлоридные комплексы палладия(II) – $\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2$ (в дальнейшем кратко будем называть их *Pd(gly)*), а также из щелочных растворов (рН 12,8), содержащих аммиачные комплексы палладия(II) – $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (в дальнейшем кратко будем называть их *Pd(NH₃)*). Здесь следует добавить, что получение палладиевых катализаторов путем электрохимического восстановления различных комплексных соединений палладия(II) на электропроводящие подложки в литературе встречается сравнительно редко, хотя этот способ является очень удобным для нанесения небольших контролируемых количеств палладия.

Активная поверхность полученных палладиевых электродов была определена аналогично тому, как уже описывалось ранее (см. главу 3.1.1). Для этого на полученных палладиевых каталитических слоях были сняты кривые заряжения в 1 М растворе КОН. На рис. 63 приведены установившиеся кривые на различных электродах, полученные при пропускании инертного газа (аргон).

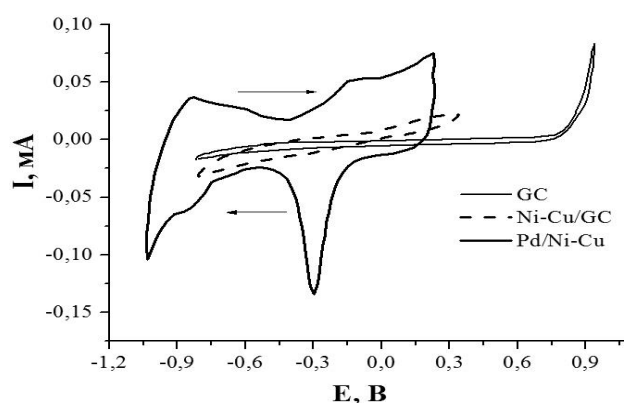


Рисунок 63. Кривые заряжения, полученные в 1 М КОН на различных электродах: 1 – стеклографитовом; 2 – стеклографитовом, покрытом никелем; 3 – на палладиевом

с никелевой подложкой (содержание палладия 216 мкг/см^2). Скорость развертки потенциала $0,05 \text{ В/с}$.

Из рисунка видно, что на стеклографитовом электроде в 1 М КОН в очень широкой области потенциалов (от $-0,9$ до $0,8 \text{ В}$) вплоть до потенциалов выделения кислорода никаких электрохимических процессов не протекает. На Ni-Cu/GC электроде в диапазоне потенциалов от $-0,9 \text{ В}$ до $0,25 \text{ В}$ происходит только заряджение двойного электрического слоя на хорошо развитой электродной поверхности. На палладиевом электроде Pd(gly)/Ni-Cu в исследованной области потенциалов появляются четко выраженные пики адсорбции-десорбции атомарного водорода и кислорода.

Пики адсорбции-десорбции атомарного кислорода увеличиваются с ростом содержания палладия в каталитическом слое, а также при переходе от электродов Pd(gly)/Ni-Cu к Pd(gly)/Ni при близких содержаниях палладия. Влияние подложки на адсорбционную активность палладиевых электродов на разных никелевых подложках (Ni и Ni-Cu) можно видеть из данных, приведенных на рис. 64. На этом рисунке представлены типичные кривые заряджения, полученные в инертной атмосфере в 1 М КОН при скорости развертки потенциала $0,05 \text{ В/с}$ на палладиевых электродах с указанными никелевыми подложками.

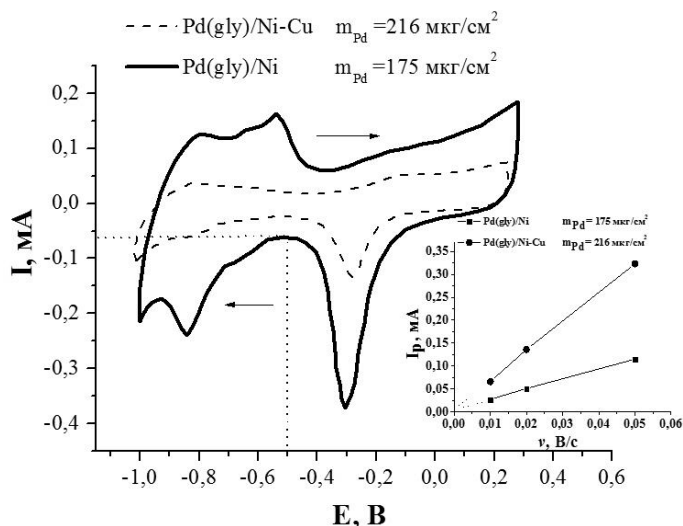


Рисунок 64. Кривые заряджения, полученные в 1 М КОН на палладиевых электродах с различными подложками. Скорость развертки потенциала $0,05 \text{ В/с}$. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$) для двух электродов – Pd(gly)/Ni-Cu и Pd(gly)/Ni .

Из рисунка видно, что активная поверхность на электроде Pd(gly)/Ni-Cu с чуть большим содержанием палладия существенно меньше, чем на электроде Pd(gly)/Ni . Аналогичные

результаты были получены и для $Pd(gly)/Ni-Cu$ электродов с меньшей загрузкой палладия (124 и 90 мкг/см², см. данные табл. 9 ниже). Зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала для обеих подложек ($Pd(gly)/Ni-Cu$ и $Pd(gly)/Ni$) оказалась пропорциональной (характерные зависимости приведены на вставке к рис. 64).

Помимо изучения адсорбционных свойств палладиевых осадков, осажденных из растворов глицинатно-хлоридных комплексов Pd на указанные выше подложки, представлялось желательным провести аналогичные сопоставления в случае осадков палладия, полученных из аммиачных растворов ($Pd(NH_3)/Ni$). На рис. 65 проведено сопоставление кривых заряжения на электродах с близким содержанием палладия в каталитическом слое, но осажденных из разных растворов (глицинатно-хлоридных или аммиачных комплексов палладия(II)), подложка – пористый никель (Ni), осажденный в течение 100 секунд при плотности тока 0,1 А/см². На этом рисунке приведены типичные кривые; такие зависимости снимались для всех электродов ($Pd(NH_3)/Ni$, $Pd(gly)/Ni$) с разным содержанием палладия в каталитическом слое.

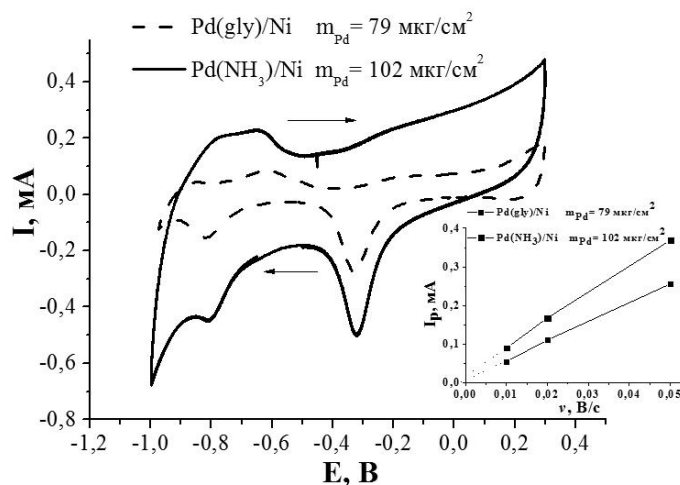


Рисунок 65. Кривые заряжения $Pd(gly)/Ni$ и $Pd(NH_3)/Ni$ электродов с близким содержанием палладия в каталитическом слое, полученные в растворе 1 М KOH при скорости развертки потенциала 0,05 В/с. На вставке представлена зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала ($I_p - v$) для $Pd(gly)/Ni$ и $Pd(NH_3)/Ni$ электродов.

Из рис. 65 видно, что пики адсорбции и десорбции кислорода относительно больше на электродах $Pd(NH_3)/Ni$. Зависимость кислородного тока пика от скорости развертки потенциала для электродов, полученных из растворов, содержащих различные комплексы палладия(II), была близкой к пропорциональной. Та же закономерность

наблюдалась и для других электродов. Было установлено, что при электроосаждении металлического палладия на пористые никелевые подложки (*Ni*) из растворов, содержащих аммиачные комплексы палладия(II), получают осадки с большим диаметром частиц, чем в случае палладия, осажденного из растворов его глицинатно-хлоридных комплексов (см. также приведенные ниже данные табл. 9).

Кривые зарядения, снятые в 1 М щелочном растворе на палладиевом электроде, позволяют оценить величину истинной поверхности палладия ($S_{ист}$), дисперсию частиц палладия (D , %), коэффициент шероховатости (K) и средний размер палладиевых частиц в каталитическом слое (d), аналогично тому, как было описано в разделе 3.1.1.

В табл. 9 приведены соответствующие параметры, установленные для исследованных палладиевых электродов.

Таблица 9.

Электрод	Содержание Pd, мкг/см ²	$S_{ист}$, см ²	D , %	K	d , мкм
Pd(gly)/Ni-Cu	216	1,12	1,5	16,0	1,02
	124	1,43	3,6	20,4	0,46
	90	0,54	1,7	7,7	0,88
Pd(gly)/Ni	389	4,52	3,7	64,6	0,45
	175	2,57	5,1	36,7	0,36
	79	1,35	8,1	19,0	0,31
	49	0,97	5,8	13,8	0,27
	44	0,62	4,3	8,6	0,37
	6	0,24	9,8	3,4	0,13
Pd(NH₃)₄/Ni	312	1,79	1,9	26	0,92
	285	0,50	0,58	7	2,99
	266	0,51	0,63	7	2,75
	195	0,29	0,47	4	3,56
	179	0,58	1,07	8	1,63
	102	0,16	0,53	2	3,32

Из этих данных видно, что с увеличением содержания палладия в каталитическом слое существенно возрастает коэффициент шероховатости палладиевого электрода, в то время, как дисперсия частиц палладия несколько уменьшается. Наибольшая дисперсия ($D = 9,8\%$) наблюдается на *Pd(gly)/Ni* электроде с минимальным содержанием палладия (6 мкг/см²). Самые мелкие частицы палладия ($d = 0,13$ мкм) были получены на подложке из пористого *Ni* и палладиевом электроде (*Pd(gly)/Ni*) при наименьшем содержании палладия (6 мкг/см²). Средний диаметр палладиевых частиц в каталитическом слое колеблется от 0,1 до 3 мкм в зависимости от содержания палладия на электроде,

подложки и состава комплексов палладия, использовавшихся для электроосаждения последнего. Установлено, что в случае каталитических слоев палладия, осажденных из глицинатно-хлоридных комплексов, дисперсия частиц палладия существенно больше ($\sim 4 \div 10$ %), а средний размер частиц металлического палладия значительно меньше ($\sim 0,1 \div 0,45$ мкм), чем в случае слоев палладия, осажденного из аммиачных комплексов. Таким образом, найдено, что при получении осадков палладия путем электрохимического восстановления, более дисперсные осадки с меньшим диаметром частиц палладия получаются из кислых растворов (с pH $3 \div 4$), содержащих смешанные глицинатно-хлоридные комплексы палладия(II) – $\text{Pd}(\text{Hgly})_2\text{Cl}_2$. Дополнительно установлено, что подложка из пористого никеля (*Ni*) существенно лучше для получения активного каталитического слоя, содержащего палладий, нежели подложка *Ni-Cu*. Сделанное заключение будет подтверждено в ходе дальнейшего рассмотрения данных по палладиевым электродам.

3.3.2 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Методом СЭМ был проведен анализ поверхности полученных каталитических слоев палладия ($\text{Pd}(\text{gly})$ и $\text{Pd}(\text{NH}_3)$) на пористых никелевых подложках (рис. 66).

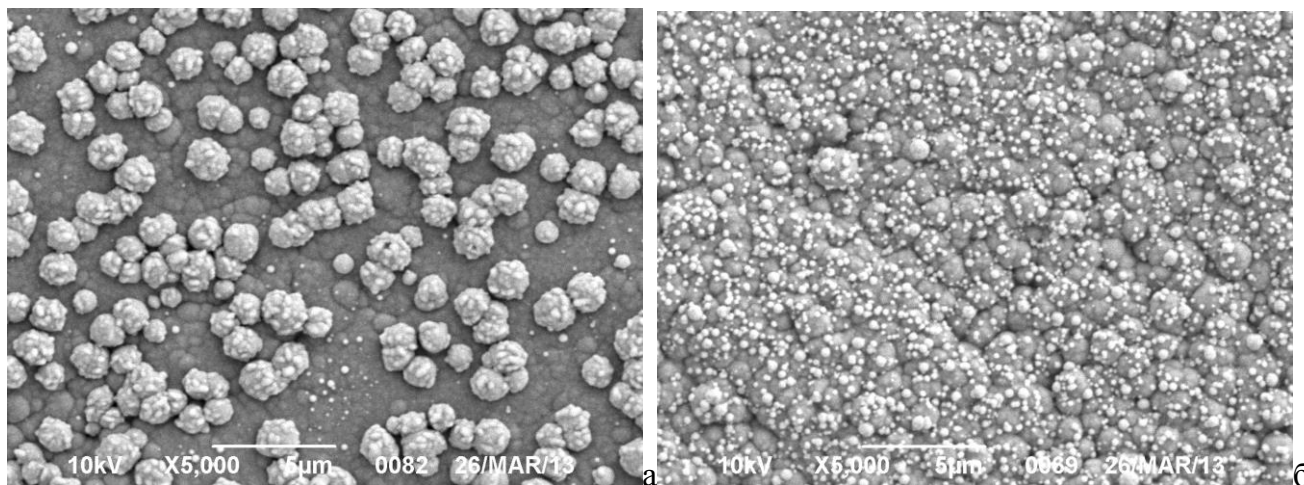


Рисунок 66. Изображения СЭМ на различных *Pd/Ni* электродах: *а* – палладий получен из смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия(II); *б* – палладий получен из аммиачных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$.

По данным снимкам видно, что покрытие палладием подложки является не сплошным, а в виде точечных гранул. На рис. 67 более наглядно представлено то, как выглядят палладиевые частицы, осажденные на никелевую подложку.

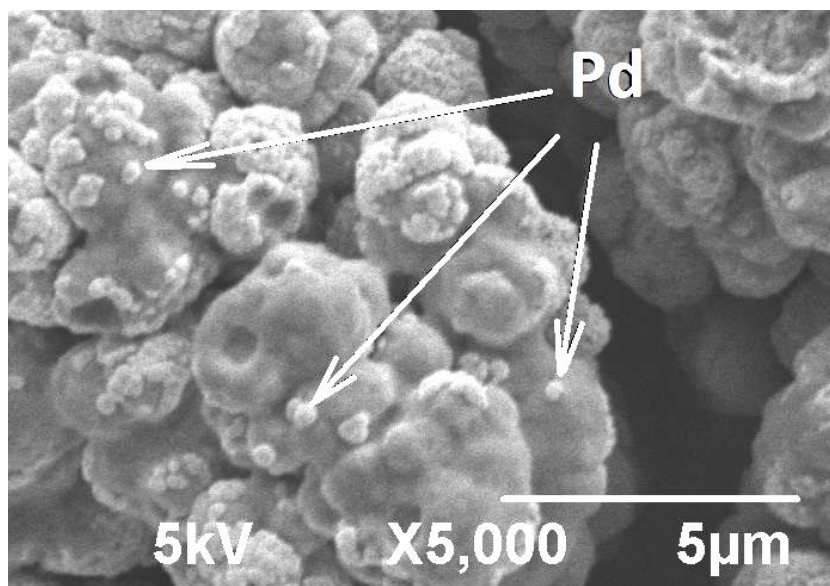


Рисунок 67. Изображение СЭМ палладиевого электрода, полученного из смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия(II), на пористой никелевой подложке.

Из данного рисунка видно, что осажденные палладиевые частицы имеют форму, близкую к сферической, и примерно одинаковые диаметры (порядка 0,3 мкм). Это говорит о том, что приближения, используемые при обработке данных по кривым заряжения, а именно: сферичность частиц и их практически одинаковые диаметры, действительно, выполняются. Поэтому не удивительно то, что практически те же данные по диаметру частиц палладия для $Pd(gly)/Ni$ электродов были установлены по кислородным пикам кривых заряжения (см. табл. 9). Следовательно, данные СЭМ хорошо согласуются с размерами, оцененными на основании электрохимических измерений, что говорит о правомерности проведения таких оценок и важно для обсуждения дальнейших результатов и проведенных в работе расчетов.

3.3.3 Исследование каталитических слоев в реакции восстановления кислорода

Изучение процесса восстановления растворенного кислорода воздуха на приготовленных осадках палладия проводили в недеаэрированном растворе 1 М КОН на вращающемся дисковом электроде (в.д.э.) при различных скоростях вращения (от 736 до 3050 об/мин). Были сняты соответствующие циклические вольтамперные кривые при изменении потенциала от 0 до $-0,70$ В с постоянной скоростью развертки потенциала ($0,01$ В/с). На рис. 68 приведены ВА кривые восстановления молекулярного кислорода на электродах $Pd(gly)/Ni$ с различным содержанием палладия. Здесь же приведена аналогичная кривая, полученная на подложке из пористого никеля (кривая 1).

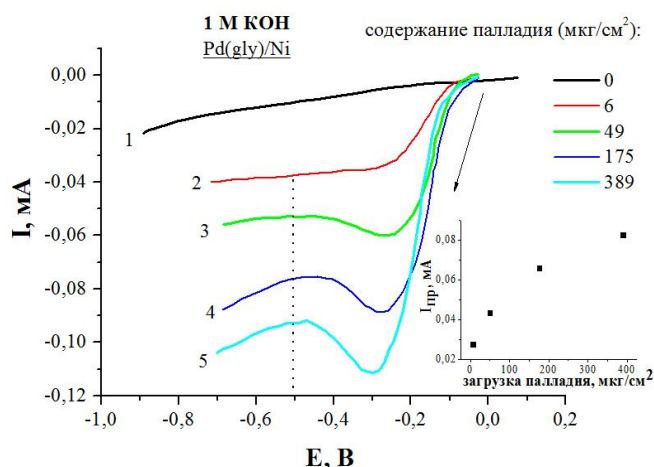


Рисунок 68. ВА кривые восстановления молекулярного кислорода воздуха, полученные на электродах $Pd(gly)/Ni$ с различным содержанием палладия. Скорость вращения электрода 1585 об/мин, скорость развертки потенциала 0,01 В/с. На вставке представлена зависимость предельного тока (при $E = -0,50$ В) от содержания палладия в каталитическом слое.

Из рисунка видно, что подложка (пористый никелевый электрод) не проявляет каталитической активности в реакции восстановления молекулярного кислорода (кривая 1 на рис. 68), в то время как на электродах $Pd(gly)/Ni$ в исследованной области потенциалов наблюдаются токи восстановления кислорода (кривые 2 – 5 рис. 68). Каталитическая активность на электродах $Pd(gly)/Ni$ возрастает с увеличением содержания палладия и одновременно – площади истинной поверхности палладия в каталитическом слое (см. данные табл. 9). Токи восстановления молекулярного кислорода на таких электродах увеличивались с ростом скорости вращения дискового электрода (см. рис. 69).

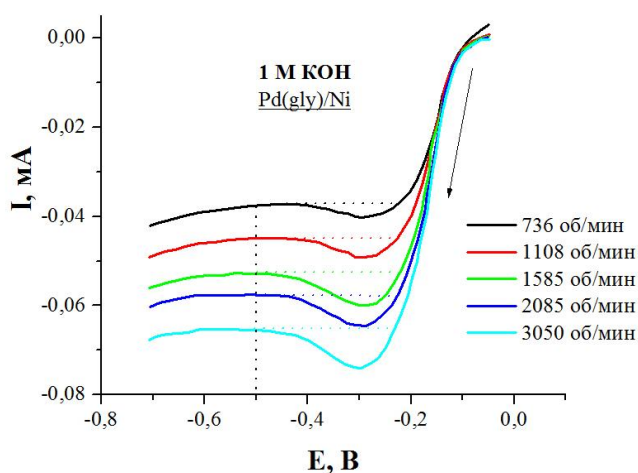


Рисунок 69. Вольтамперные кривые, полученные на $Pd(gly)/Ni$ электроде с содержанием палладия 49 мкг/см² при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

Как видно из рис. 68, 69, в щелочных растворах на палладиевых электродах площадке измеряемого предельного тока (при $-0,50$ В) предшествует максимум (участки экстремума выделены горизонтальным пунктиром на рис. 68). Подобные максимумы уже наблюдались на палладиевых электродах *Vulcan/Pd* и *CNT/Pd* в щелочных растворах (рис. 30, 31). Максимум растет с увеличением скорости вращения электрода и объясняется медленным снятием адсорбированной на палладии пленки кислорода (при потенциалах $\sim -0,3$ В, см. рис. 64), в результате чего возникает катодный ток снятия монослоя адсорбированного O_2 , который фиксируется на соответствующих кривых в виде экстремума. Аналогично тому, как это выполнялось в главе 3.1.2, была проведена обработка данных, представленных на рис. 69. В частности, строились зависимости предельного тока электровосстановления кислорода как функции корня из угловой скорости вращения диска. В первом приближении эта зависимость линейна и при экстраполяции таких зависимостей на нулевую скорость вращения следует, как и ранее, ожидать получения тока, близкого к току заряжения при той же скорости развертки потенциала. Для *Pd(gly)/Ni* электрода с содержанием палладия 49 мкг/см^2 зависимость $I_{пр}$ (мА) – $\omega^{1/2}$ (рад/с) $^{1/2}$ и ее фитирующее уравнение представлены на рис. 70.

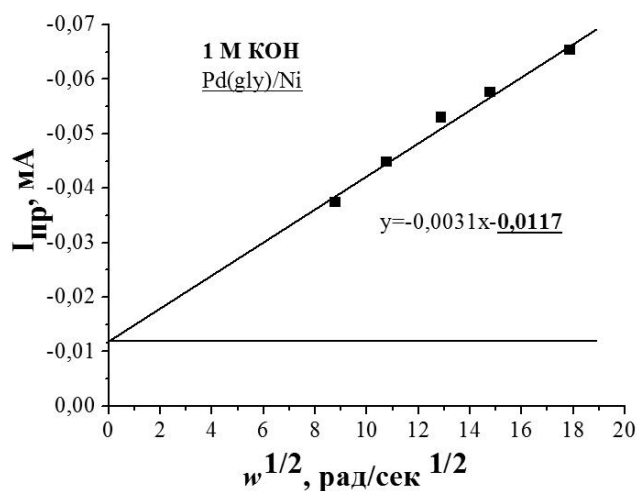


Рисунок 70. Зависимости $I_{пр} - \omega^{1/2}$, полученные на *Pd(gly)/Ni* электроде с содержанием палладия 49 мкг/см^2 при различных скоростях вращения электрода и при скорости развертки потенциала $0,01 \text{ В/с}$.

Как уже указывалось выше, предельные токи определяли при потенциале $-0,50$ В и скорости развертки потенциала $0,01 \text{ В/с}$. Полученные нами из начального отрезка значения токов заряжения (рис. 70) оказались, как и ожидалось, близки к величинам токов, оцененным из кривых заряжения при потенциале $-0,50$ В и скорости развертки

потенциала, равной 0,01 В/с, и составляют $\sim 0,011$ мА. По данным рис. 70 оценили число переносимых электронов для процесса электровосстановления кислорода в щелочной среде на палладиевом электроде с никелевой подложкой, которое оказалось равным 2,5. Таким образом, и в случае никелевой подложки при электровосстановлении кислорода, образующийся на первой 2-х электронной стадии пероксид водорода частично уходит в раствор, и процесс реализуется не до конца, чем и объясняется примерно 2÷3-х электронный переход, вместо 4-х электронного.

Проведенные с помощью методики в.д.э. определения тока заряжения $Pd(gly)/Ni$ -электрода, близость этого тока к обнаруживаемому по кривым заряжения двойного слоя на частицах Pd в совокупности с полученными ранее данными по значениям активной поверхности осадков палладия позволяют внести необходимые коррекции в первоначально обнаруженную зависимость величины предельного тока от количества палладия, осажденного на подложку (см. вставку рис. 68). В самом деле, истинная площадь поверхности $Pd(gly)/Ni$ электродов ($S_{ист}$ меняется от 0,2 до 4,5 см², см. данные табл. 9) оказывается много больше видимой поверхности используемого в.д.э. ($S_{вид} = 0,07$ см²). В этих условиях диффузия растворенного кислорода к вращающемуся диску должна быть одномерной, а не сферической, как это следует ожидать в случае поверхности палладиевых частиц, существенно меньшей поверхности диска [120]. Как показано теоретически и экспериментально в работе [88] для системы PEDOT/Au на примере реакции электровосстановления H₂O₂, предельный ток зависит от содержания частиц золота в пленке PEDOT только до тех пор, пока количество последнего в электроде невелико. В пределе высоких содержаний золота экспериментально наблюдаемый предельный ток оказывается равным в точности предельному диффузионному току к вращающемуся дисковому электроду. Данные же, приведенные на вставке рис. 68, свидетельствуют о наличии зависимости измеряемого предельного тока от содержания палладия и кажутся противоречащими сказанному выше. Это кажущееся противоречие исчезает при учете аддитивного характера измеряемого тока как суммы остаточного тока (или тока заряжения двойного слоя на частицах палладия) и диффузионного тока переноса растворенного кислорода. Так, вычитая из измеряемых предельных токов токи заряжения, пропорциональные соотношению активных поверхностей палладия на соответствующих электродах, можно ожидать получения уже чистых диффузионных токов, не зависящих от количества

палладия на сопоставляемых электродах. После указанных преобразований вставка рис. 68 принимает следующий вид (рис. 71).

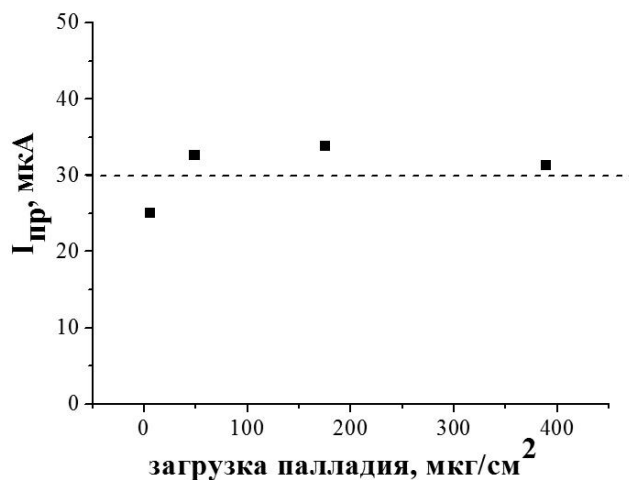


Рисунок 71. Зависимость предельного тока (при $E = -0,50$ В) от содержания палладия в каталитическом слое на электродах $Pd(gly)/Ni$. Скорость вращения электрода 1585 об/мин, скорость развертки потенциала 0,01 В/с.

В результате внесенных поправок на остаточный ток заряжения, наблюдается выход рассчитанного тока на предельный (~ 30 мкА), по крайней мере, при содержании палладия в каталитическом слое, равном или большем 49 мкг/см² (см. табл. 9). Таким образом, указанное выше противоречие в действительности является кажущимся.

3.3.4 Исследования палладиевых катализаторов в реакциях окисления спиртов в щелочной среде

Каталитическая активность полученных палладиевых электродов ($Pd(gly)/Ni-Cu$, $Pd(gly)/Ni$ и $Pd(NH_3)/Ni$) исследовалась по отношению к реакциям окисления метанола и этанола в щелочной среде. В растворах 1 М КОН с добавлением 1 М метанола или этанола снимались циклические ВА кривые при различных скоростях развертки потенциала (от 0,01 до 0,20 В/с) в интервале потенциалов от $-0,8$ до $0,2$ В на неподвижном и вращающемся дисковом электроде ($S_{эл} = 0,07$ см²). Все измерения проводились в инертной атмосфере. Никелевая подложка (Ni) осаждалась при плотности тока $0,1$ А/см² в течение 100 секунд. На последующих рисунках будут приводиться стабильные циклы ЦВА-кривых окисления спиртов, полученные после катодной поляризации электрода при потенциале $-0,9$ В в течение 300 секунд. Число опытов для каждого электрода равнялось 3, на всех представленных ниже рисунках приведены средние для данного электрода значения плотности тока. Плотности тока определялись,

как уже было проведено для палладия на углеродных подложках в главе 3.1.3 ($I/S_{ист}$, А/см²).

Установлено, что на палладиевых каталитических слоях окисление спиртов протекает в области потенциалов $-0,6 \div 0,0$ В, заметно более отрицательных, чем на подложках из пористого никеля, не содержащих палладия ($0,3 \div 0,7$ В) (сравни рис. 48 и рис. 72, 73). На электродах с одинаковой никелевой подложкой и близким содержанием палладия в каталитическом слое токи окисления метанола и этанола существенно различаются. Так, каталитическая активность палладия при окислении этанола в щелочной среде намного превосходит его каталитическую активность при окислении метанола, что видно из соответствующих ЦВА-кривых, приведенных на рис. 72 и 73.

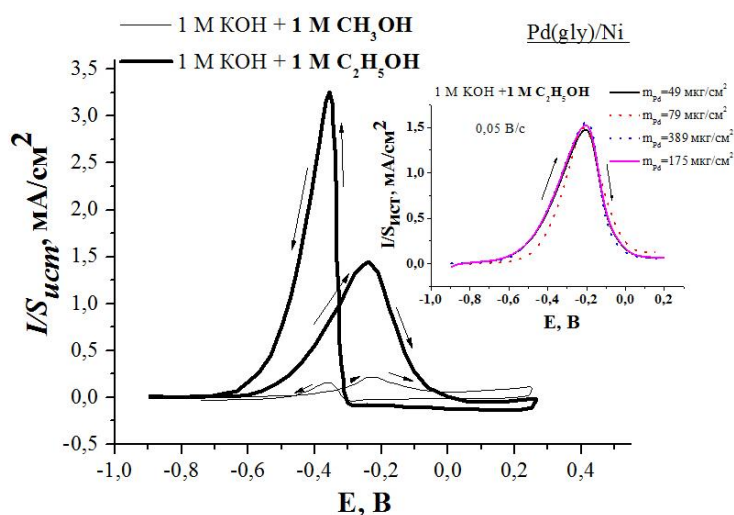


Рисунок 72. ЦВА кривые, полученные на электродах $Pd(gly)/Ni$ с близким содержанием палладия в каталитическом слое (44 и 49 мкг/см²) в растворах спиртов. Скорость развертки потенциала 0,05 В/с. На врезке представлена зависимость плотности анодного тока от содержания палладия в каталитическом слое.

Как и в случае каталитических слоев палладия на углеродных подложках (см. главу 3.1.3), для ЦВА палладиевых электродов с подложкой из пористого никеля характерно образование токовых пиков окисления спиртов (см. рис. 72 – 78). Высота таких пиков (а именно значение тока, отнесенное к истинной площади поверхности палладиевых частиц) практически не зависит от содержания палладия в каталитическом слое, как при окислении метанола, так и при окислении этанола (в подтверждение этому врезка к рис. 72 и далее 73 а, б). Надо сразу оговориться, что для сравнения были выбраны воспроизводимые участки ВА кривых, более того, только анодные ветви таких кривых. Это связано с тем, что прямой и обратный ход кривой не совпадают друг с другом, т.к. катодная ветвь кривой, скорее всего, осложнена десорбцией продуктов

реакции (подробнее об этом будет говориться далее). Погрешность измерений была оценена по методу наименьших квадратов. Для $Pd(gly)/Ni$ электродов погрешность данных при окислении 1 М этанола в щелочном 1 М растворе КОН составила 5÷7%.

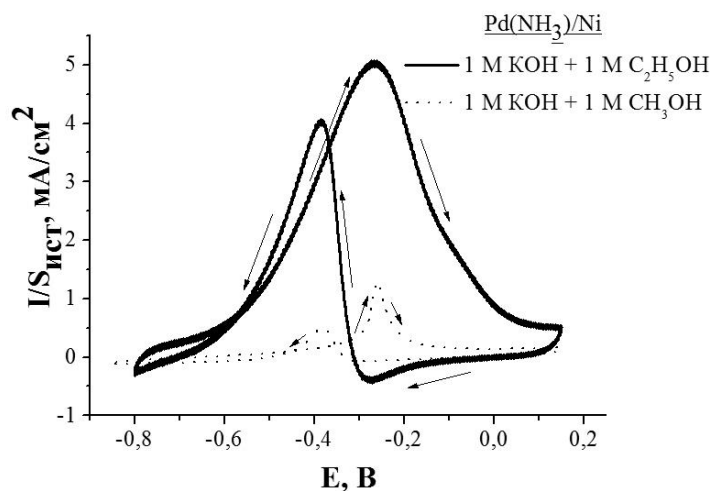


Рисунок 73. ЦВА кривые, полученные на электроде $Pd(NH_3)_3/Ni$ (с содержанием палладия в каталитическом слое 102 мкг/см^2) в растворах спиртов. Скорость развертки потенциала $0,05 \text{ В/с}$.

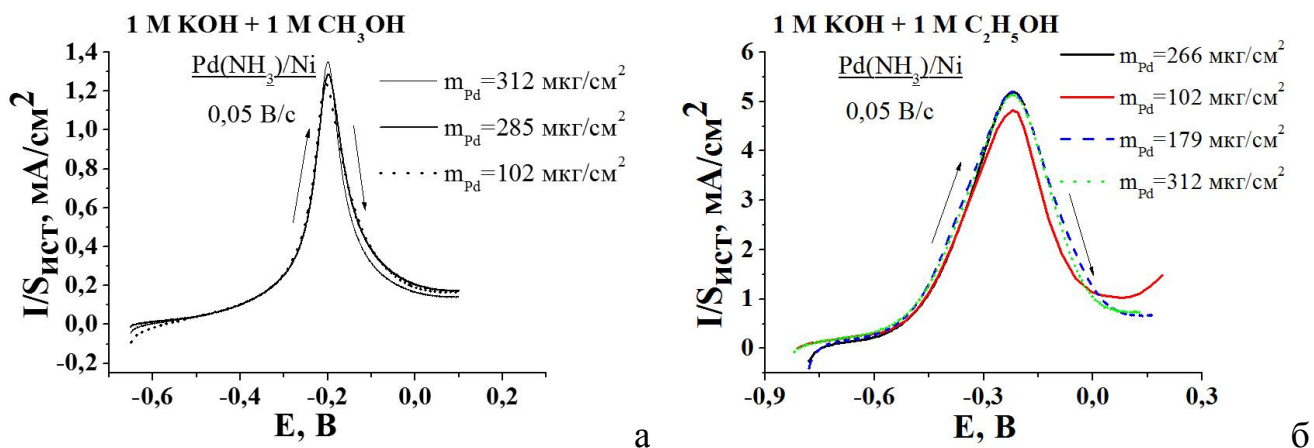


Рисунок 73 а, б. Участки вольтамперных кривых, соответствующих развертке потенциала только в анодном направлении для $Pd(NH_3)_3/Ni$ электродов с разным содержанием палладия в каталитическом слое.

Для $Pd(NH_3)_3/Ni$ электродов в щелочных метанольных растворах погрешность составила 5% и 8÷10% в щелочных этанольных растворах.

Как следует из полученных данных, на величину пиковых токов окисления влияет тип подложки пористого никеля. На электродах $Pd(gly)/Ni$ токи окисления этанола и метанола выше, чем на электродах $Pd(gly)/Ni-Cu$, иллюстрацией чему являются соответствующие циклические вольтамперные кривые, полученные в растворе 1 М КОН с добавкой 1 М этанола (см. рис. 74). Представленные на рис. 74 электроды были

выбраны с близкими значениями содержания палладия в каталитическом слое (90 и 49 мкг/см² соответственно) и истинной площади поверхности палладия. Однако, при близости двух первых параметров, существует разница в размере самих частиц палладия – на электродах *Pd(gly)/Ni* диаметр частиц меньше в 3 раза (см. данные табл. 9).

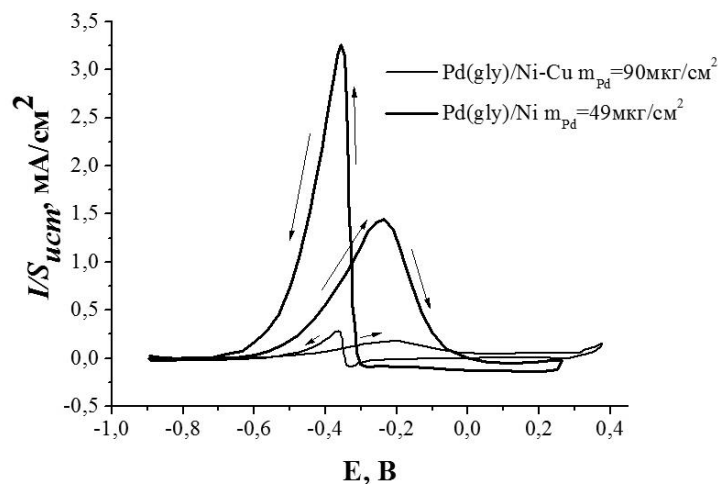


Рисунок 74. ЦВА кривые окисления этанола, полученные в растворе 1 М KOH + 1 М C₂H₅OH на палладиевых электродах с разными никелевыми подложкам. Скорость развертки потенциала 0,05 В/с.

Подобные соотношения каталитической активности наблюдались и на других электродах (с разным содержанием палладия в каталитическом слое), и при окислении метанола (данные здесь не приводятся). Наблюдаемые закономерности говорят о том, что подложка из пористого никеля (*Ni*) существенно лучше для получения активного каталитического слоя, содержащего палладий, нежели подложка *Ni-Cu* (см. часть 3.3.1).

Следует указать и на тот факт, что, как и в случае углеродных подложек, содержащих осадки палладия, окисление спиртов на палладии, нанесенном на никелевую подложку, протекает в интервале потенциалов $-0,6 \div 0,0$ В, т.е. в области посадки кислорода в щелочном растворе (см. выше, раздел 3.3.1). Поэтому и в этом случае можно предполагать, что адсорбированный на палладии кислород является участником реакции окисления спиртов; по-видимому, кислород необходим при отрыве протона от молекулы спирта, сопровождающимся образованием воды. Если это, действительно, имеет место, то наблюдаемое ингибирование при анодном окислении спиртов (после прохождения пикового тока) может быть связано как с экранированием поверхности палладия за счет адсорбции промежуточных продуктов окисления, так и, по крайней мере, частично с исчерпанием и десорбцией кислорода. Дополнительным,

однако, не решающим аргументом в пользу подобного предположения является факт возникновения катодного токового пика при потенциалах, соответствующих посадке кислорода на палладий (см. рис. 73, 77 – 78).

При окислении, как метанола, так и этанола в щелочном растворе на палладиевом электроде наблюдается по одному пику окисления для анодного и катодного направления развертки потенциала, высоты которых увеличиваются с ростом скорости развертки потенциала. В отличие от никелевых подложек, не содержащих палладия, на палладиевых электродах окисление спиртов при анодной и катодной развертке потенциала протекает при различных потенциалах (сравни рис. 72, 73 с рис. 48). Потенциалы пиков, наблюдаемых при обратной (катодной) развертке потенциала, как уже отмечалось выше, существенно отрицательнее потенциалов пиков, реализующихся при прямой (анодной) развертке потенциала. Сумма приведенных результатов по каталитической активности палладиевых слоев на никелевой подложке может быть объяснена на основании следующих качественных соображений.

Кривая прямого хода (пик при анодной развертке потенциала) осложнена, по-видимому, тем, что одновременно с окислением спирта на палладиевом электроде происходит адсорбция промежуточных продуктов окисления спиртов (СО, ацетальдегид и др.), в результате чего процесс окисления ингибируется. При обратном (катодном) направлении развертки потенциала происходит резкая десорбция продуктов реакции, поверхность палладия очищается и на уже освобожденной поверхности реализуются более высокие токи (высокий пик при катодной развертке потенциала), т.к. не успевает произойти адсорбция продуктов реакции окисления спирта. При этом не исключено, что сорбирующийся на палладии кислород вытесняет адсорбированный продукт окисления спирта (см. выше), либо акт десорбции продуктов окисления спиртов с поверхности Pd является кооперативным. В случае $Pd(NH_3)/Ni$ электродов токи катодного пика чуть ниже соответствующих токов анодного пика. По-видимому, это связано с тем, что на таких электродах интервал адсорбции шире, чем в случае электродов $Pd(gly)/Ni$, поэтому десорбция протекает в области потенциалов, где скорости процессов менее велики, по сравнению со скоростями процессов на $Pd(gly)/Ni$ электродах. Предполагаемое здесь различие скоростей адсорбции/десорбции на $Pd(gly)/Ni$ и $Pd(NH_3)/Ni$ электродах будет еще обсуждаться далее в части 3.3.5 «Спектры электрохимического импеданса в фоновых и щелочных растворах спиртов». В

дополнение к сказанному выше, будут приведены зависимости плотностей токов пиков ($I/S_{\text{сум}}$, А/см²) от скорости развертки потенциала в щелочных спиртовых растворах для $\text{Pd}(\text{gly})/\text{Ni}$ (с содержанием палладия в каталитическом слое 44 и 175 мкг/см²) и $\text{Pd}(\text{NH}_3)/\text{Ni}$ (с содержанием палладия в каталитическом слое 102 мкг/см²). Как и в ранее рассмотренных зависимостях $I/S_{\text{сум}}$ от содержания палладия в каталитическом слое, мы ограничимся участками ЦВА-кривых, соответствующих развертке потенциала только в анодном направлении. На рис. 75, 76 приведены результаты, средние для данных электродов.

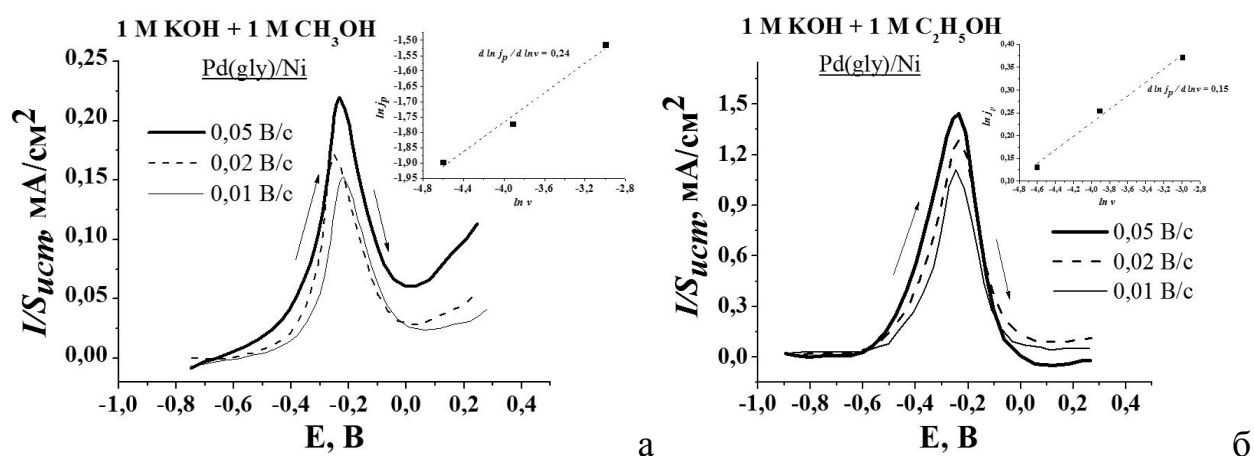


Рисунок 75 а, б. Вольтамперные кривые на $\text{Pd}(\text{gly})/\text{Ni}$ электродах при разной скорости развертки потенциала в растворах различного состава. На врезках представлены зависимости $\ln I_p - \ln v$.

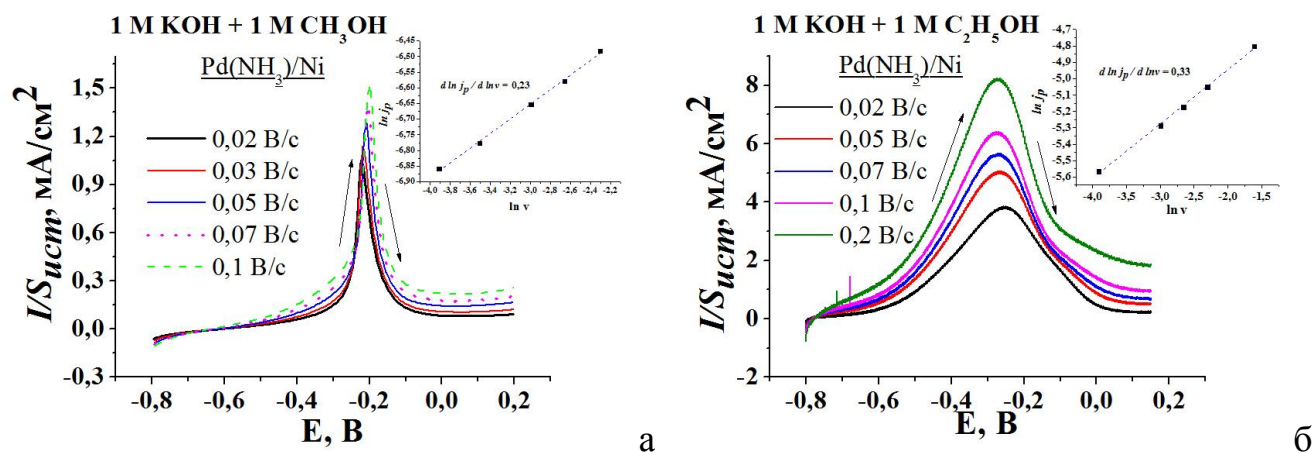


Рисунок 76 а, б. Вольтамперные кривые на $\text{Pd}(\text{NH}_3)/\text{Ni}$ электроде при разной скорости развертки потенциала в растворах различного состава. На врезках представлены зависимости $\ln I_p - \ln v$.

Как видно из этих рисунков, токи пиков окисления спиртов растут с увеличением скорости развертки потенциала. При этом зависимости пиковых токов от нее оказываются линейными в координатах $\ln I_p - \ln v$. Угловые коэффициенты таких

зависимостей для процессов окисления метанола на $Pd(NH_3)/Ni$ и $Pd(gly)/Ni$ электродах лежат в пределах $0,23 \div 0,24$; для этанола $0,15 \div 0,33$. Полученные значения близки к угловым коэффициентам процесса окисления спиртов (метанол/этанола) на никелевой подложке ($0,18 \div 0,27$) и платиновом катализаторе $E-TEK$ ($0,18 \div 0,38$ для этанола). Это говорит в пользу того, что окисление спиртов на таких электродах сопровождается процессами адсорбции (возможно, как самого спирта, так и продуктов его окисления). Подтверждением тому является наблюдаемый экспериментально рост токовых пиков окисления спирта с увеличением температуры (см. рис. 77). Вместе с тем, форма ЦВА-кривых окисления этанола не претерпевает при этом существенных изменений, как следует из данных, приведенных на рис. 77. Наиболее вероятным объяснением этого является предположение о достаточно больших значениях энергии адсорбции, согласующееся с ранее сделанным выводом о ее кооперативном характере.

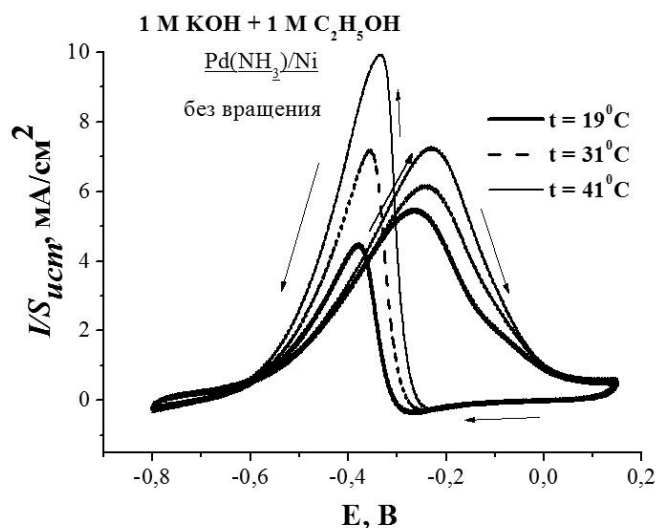


Рисунок 77. ЦВА кривые окисления этанола, полученные в растворе 1 М KOH + 1 М C₂H₅OH при различной температуре и при скорости развертки потенциала 0,05 В/с на $Pd(NH_3)/Ni$ электроде с содержанием палладия в каталитическом слое 179 мкг/см².

ЦВА кривые, снятые при разной скорости вращения дискового электрода, показали, что скорость окисления метанола и этанола на палладиевых электродах практически не зависит от скорости вращения. Таким образом, полученные данные говорят о том, что процессы окисления метанола и этанола на изученных электродах сопровождаются адсорбцией реагентов и не контролируются диффузией спиртов из примыкающего к электродам раствора (см. рис. 78).

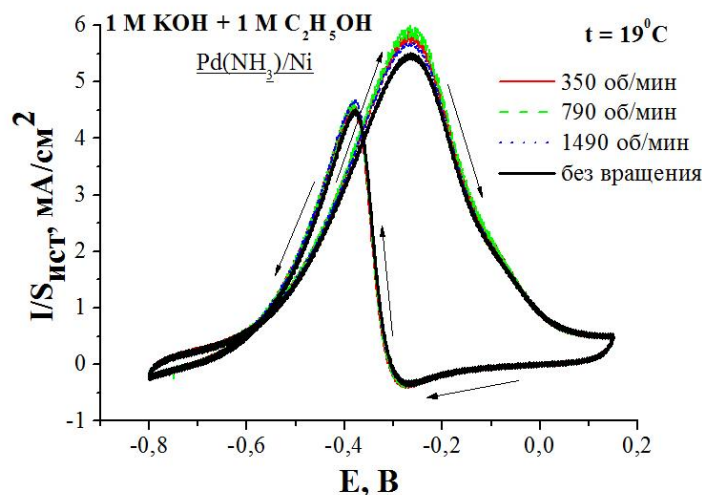


Рисунок 78. ЦВА кривые окисления этанола, полученные в растворе 1 М KOH + 1 М C₂H₅OH при различных скоростях вращения электрода (и без вращения) и при скорости развертки потенциала 0,05 В/с на Pd(NH₃)/Ni электроде с содержанием палладия в каталитическом слое 179 мкг/см².

С увеличением скорости вращения токи анодных/катодных пиков несколько увеличиваются, видимо, потому, что перемешивание способствует удалению продуктов окисления от поверхности электрода. Однако, этот эффект невелик, т.к. адсорбция прочная и быстрая. Подробнее о различии адсорбции/десорбции на Pd(gly)/Ni и Pd(NH₃)/Ni электродах речь будет идти далее.

3.3.5 Спектры электрохимического импеданса в фоновых и щелочных растворах спиртов

С тем чтобы более полно охарактеризовать процессы окисления спиртов на исследуемых палладиевых электродах в щелочных растворах 1 М KOH, а также в щелочных растворах спиртов снимались спектры электрохимического импеданса в широком интервале изменения частот подаваемого переменного напряжения (от 0,1 до 10⁵ Гц) с амплитудой 0,01 В при различных значениях опорного потенциала электрода. На рис. 79, 80 приведены диаграммы Найквиста в 1 М растворе KOH при различных значениях опорного потенциала, полученные на электродах – Pd(gly)/Ni ($m_{Pd} = 175$ мкг/см²) и Pd(NH₃)/Ni ($m_{Pd} = 195$ мкг/см²).

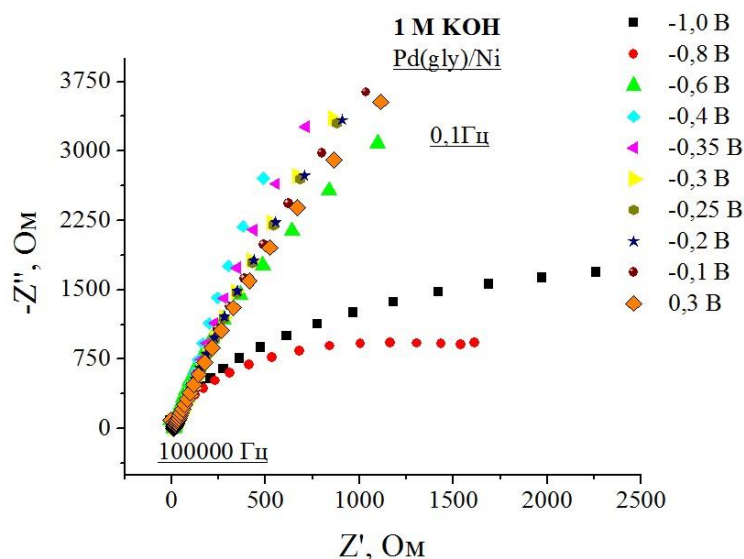


Рисунок 79. Диаграммы Найквиста на $Pd(gly)/Ni$ электроде при различных значениях опорного потенциала.

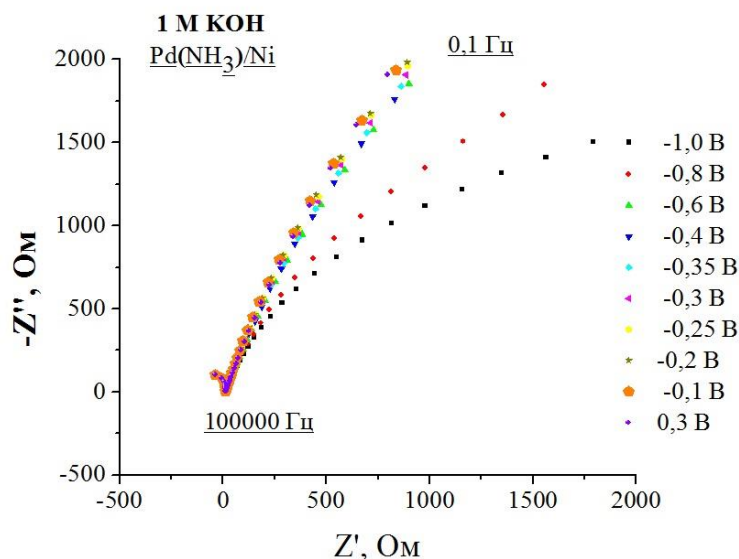


Рисунок 80. Диаграммы Найквиста на $Pd(NH_3)/Ni$ электроде при различных значениях опорного потенциала.

Видно, что диаграммы Найквиста палладиевых электродов в щелочных растворах без добавок спиртов обладают существенной кривизной лишь в областях потенциалов, соответствующих выделению водорода ($-1,0 \div (-0,8)$ В).

На следующих рис. 81 и 82 представлены аналогичные зависимости $Z' - (-Z'')$, полученные для тех же $Pd(gly)/Ni$ и $Pd(NH_3)/Ni$ электродов с близким содержанием палладия (175 и 195 мкг/см², соответственно) в щелочном растворе с добавлением 1 М метанола.

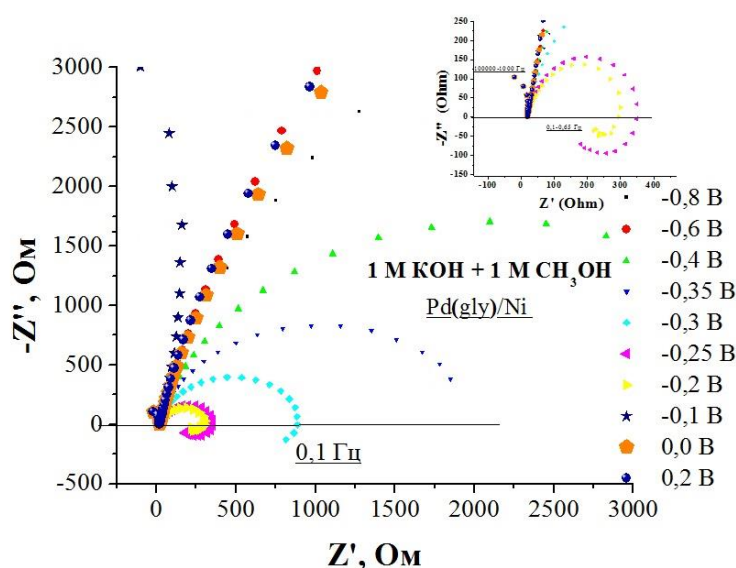


Рисунок 81. Диаграммы Найквиста на $Pd(gly)/Ni$ электроде при различных значениях опорного потенциала.

На диаграмме видны выраженные низкочастотные петли с мнимой составляющей импеданса $Z'' > 0$, которые говорят об адсорбции, по-видимому, промежуточных продуктов окисления метанола. Подтверждением этого предположения являются отмеченные ранее температурные изменения скорости окисления (см. рис. 77) и некоторое возрастание последней с увеличением скорости вращения электрода (см. рис. 78). Подобный загиб (петля в низкочастотной области на врезке к рис. 81) наблюдалась также в работе [121].

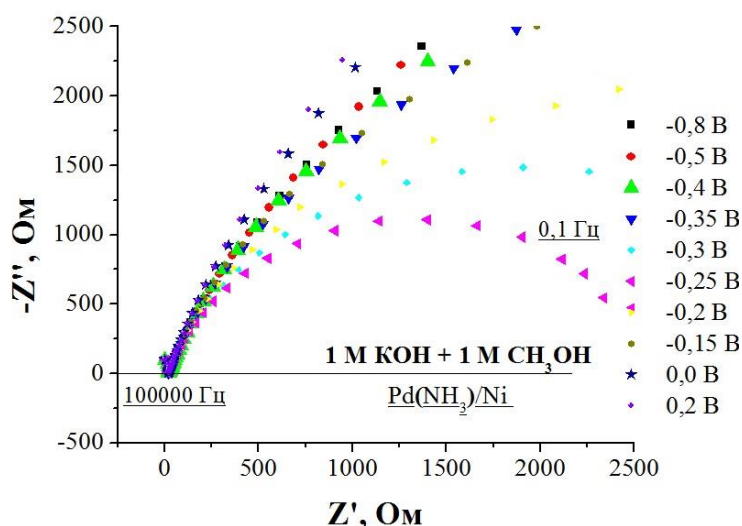


Рисунок 82. Диаграммы Найквиста на $Pd(NH_3)/Ni$ электроде при различных значениях опорного потенциала.

Отсутствие на рис. 82 низкочастотной петли со значениями $Z'' > 0$ в случае палладиевых частиц, осажденных на пористую никелевую подложку из аммиачных растворов,

говорит о заметно меньших скоростях адсорбции/десорбции промежуточных продуктов окисления на $Pd(NH_3)/Ni$ по сравнению с $Pd(gly)/Ni$ электродом. По-видимому, этот эффект связан с включением аммония (либо аммиака) в состав подложки в ходе электроосаждения палладия.

На рис. 83 и 84 представлены зависимости $Z' - (-Z'')$, отвечающие импедансу тех же $Pd(gly)/Ni$ и $Pd(NH_3)/Ni$ электродов в щелочном растворе с добавлением 1 М этанола.

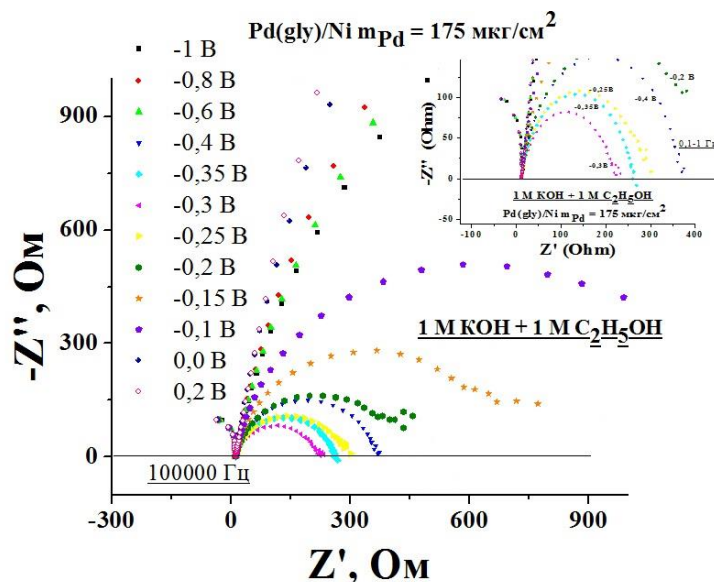


Рисунок 83. Диаграммы Найквиста на $Pd(gly)/Ni$ при различных значениях опорного потенциала.

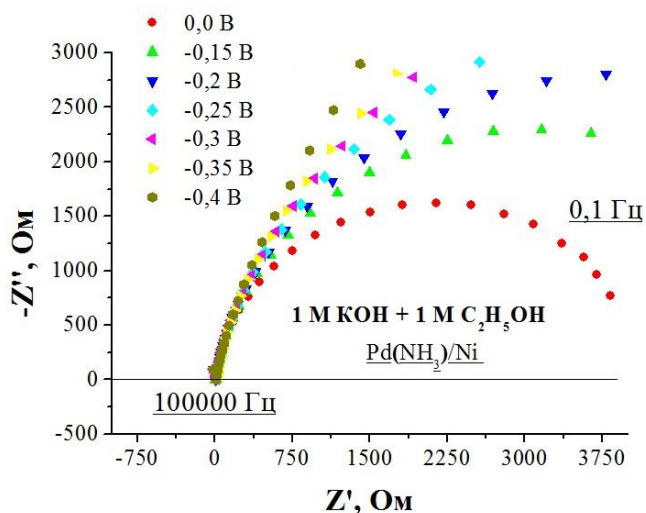


Рисунок 84. Диаграммы Найквиста на $Pd(NH_3)/Ni$ электроде при различных значениях опорного потенциала.

Отсутствие выраженных низкочастотных петель со значениями мнимой составляющей $Z'' > 0$ на диаграммах при окислении спиртов (метанола и этанола) на $Pd(NH_3)/Ni$ электродах (см. рис. 82 и 84) может быть связано с тем, что они соответствуют частотам

меньшим нижнего предела Autolab (т.е. частотам ниже 0,1 Гц). Наличие загиба действительной составляющей импеданса Z' в высокочастотной области в отрицательную сторону (врезка к рис. 83) упоминалось в работе [122].

Можно заметить различный ход диаграмм Найквиста в зависимости от потенциала электрода, состава раствора и того, из каких комплексов палладия (II) было проведено осаждение металлических частиц палладия на никелевую подложку. Полуокружности на диаграммах Найквиста в щелочных растворах спиртов появляются при потенциалах, отвечающих пикам окисления спиртов на палладиевом электроде. Важно подчеркнуть, что на диаграммах Найквиста исследуемых палладиевых электродов в растворах спиртов практически отсутствуют участки с отрицательной действительной составляющей импеданса Z' (за исключением окисления метанола на $Pd(gly)/Ni$ электродах). Это связано с сильной адсорбцией (по сравнению с никелевой подложкой), которая проявляется в расхождении потенциалов катодных/анодных пиков на палладиевых электродах.

3.3.6 Выводы

1. Отработана методика получения палладиевого катализатора на подложке из пористого никеля. При этом было установлено, что указанная подложка существенно лучше для получения активного каталитического слоя, содержащего палладий, чем подложка $Ni-Cu$.

2. Данные СЭМ хорошо согласуются с размерами палладиевых кластеров, оцененными на основании электрохимических измерений, что говорит о правомерности проведения таких оценок.

3. При осаждении металлического палладия из растворов смешанных хлоридно-глицинатных комплексов палладия(II) на подложки из пористого никеля его осадки оказываются более дисперсными (т.е. диаметр частиц меньше), чем в случае частиц палладия, полученных из его аммиачных комплексов ($d_{Pd(gly)}$ от 0,1 до 1,0 мкм, $d_{Pd(NH_3)}$ от 0,9 до 3,5 мкм).

4. Установлено, что для $Pd(gly)/Ni$ электрода характерен 2÷3-х электронный механизм процесса восстановления молекулярного кислорода.

5. Определена истинная каталитическая активность палладиевых осадков по отношению к реакциям окисления спиртов, как отношение регистрируемой силы тока к

величине истинной поверхности палладия ($I/S_{ист}$, А/см²). Получены данные о различии каталитической активности палладиевых осадков как в зависимости от состава растворов для осаждения палладия, так и от подложки.

6. Каталитическая активность палладия при окислении этанола в щелочной среде намного превосходит его каталитическую активность при окислении метанола.

3.4 Сравнение каталитической активности палладия на различных подложках в реакциях окисления спиртов в щелочной среде

Для сопоставления истинной каталитической активности в реакции окисления спиртов ниже будут приведены данные ЦВА-кривых для чистого палладиевого электрода (*Pd*), полученные в аналогичных экспериментальных условиях. Истинная площадь поверхности такого электрода была рассчитана из кривых заряжения, полученных при различных скоростях развертки потенциала, по величине площади под пиком снятия монослоя адсорбированного кислорода по формуле (31) (аналогично тому, как уже описывалось в главе 3.1.1 и 3.3.1) и составила 0,32 см². Все приводимые далее данные на Pd электроде будут отнесены к истинной площади поверхности. Необходимо также подчеркнуть, что перед съемкой кривых заряжения на палладиевом электроде проводили предварительную электрохимическую очистку поверхности Pd за счет циклирования потенциала палладиевого электрода в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов от выделения водорода до выделения кислорода.

На рис. 85 приведены данные, полученные на чистом палладиевом электроде в растворах спиртов. Были выбраны стабильные циклы ЦВА-кривых, полученные после катодной поляризации электрода при потенциале –0,9 В в течение 300 секунд (как уже было описано в главе 3.3.4). В каждом растворе (1 М КОН + 1 М СН₃ОН или 1 М КОН + 1 М С₂Н₅ОН) было проведено не менее 3 опытов.

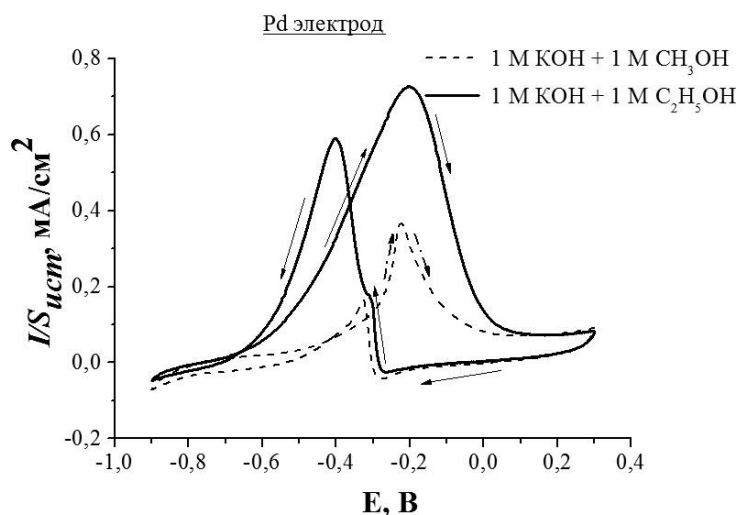


Рисунок 85. ЦВА кривые, полученные в 1 М растворе КОН на чистом палладиевом электроде при скорости развертки потенциала 0,05 В/с в растворах различного состава.

Погрешность измерений была оценена по методу наименьших квадратов и составила 10% для растворов 1 М КОН с добавлением 1 М CH_3OH и 8% для растворов с добавлением 1 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Видно, что каталитическая активность палладиевого электрода при окислении этанола в щелочной среде заметно превосходит его каталитическую активность при окислении метанола (аналогичное соотношение каталитической активности уже наблюдалось на $\text{Pd}(\text{gly})/\text{Ni}$ и $\text{Pd}(\text{NH}_3)/\text{Ni}$ электродах – см. рис. 72 и 73 в главе 3.3.4). Как и в случае палладиевых катализаторов с никелевыми и углеродными подложками, на Pd электроде четко выражены два пика окисления спиртов, причем анодный и катодный пики различаются по потенциалам, что говорит в пользу того, что процесс окисления спирта сопровождается адсорбцией/десорбцией продуктов окисления с поверхности электрода. Об этом же свидетельствуют ЦВА-кривые, полученные при различных скоростях развертки потенциала. На рис. 86 а, б приведены соответствующие результаты, средние для данных электродов. При дальнейшем обсуждении мы, как и ранее, ограничимся участками ЦВА-кривых, соответствующих развертке потенциала только в анодном направлении.

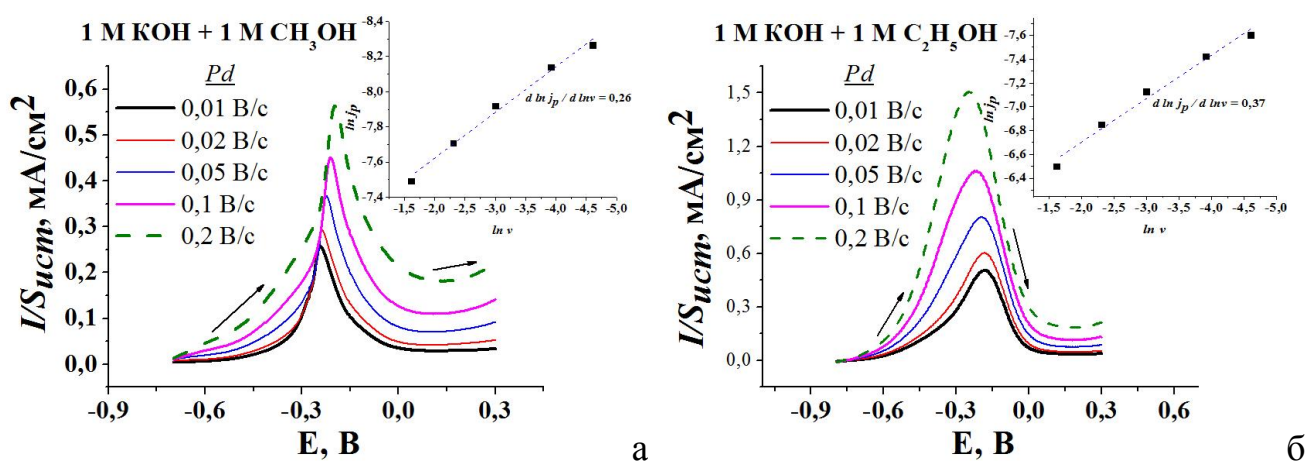


Рисунок 86 а, б. Вольтамперные кривые на чистом палладиевом электроде в растворах различного состава при разной скорости развертки потенциала. На врезках представлены зависимости $\ln I_p - \ln \nu$.

Полученные зависимости токовых пиков от скорости развертки потенциала (рис. 86 а, б) были прямолинейны с угловыми коэффициентами 0,26 для щелочных метанольных растворов и 0,37 для щелочных этанольных растворов. Данные результаты находятся в согласии с угловыми коэффициентами для электродов с осадками палладия на никелевой подложке ($0,23 \div 0,24$ и $0,15 \div 0,33$ соответственно). Это говорит о том, что процессы окисления метанола и этанола на изученных электродах сопровождаются адсорбцией реагентов и не контролируются диффузией спиртов из примыкающего к электродам раствора. Таким образом, и на платиновых, и на палладиевых катализаторах с никелевыми подложками, и на чистом палладиевом электроде процесс окисления спиртов сопровождается адсорбцией/десорбцией промежуточных продуктов окисления спирта и, возможно, адсорбцией/десорбцией самого спирта на/с поверхности палладия. Вероятно, не стоит также исключать, что адсорбированный на палладии кислород может являться участником реакции окисления спиртов (кислород необходим при отрыве протона от молекулы спирта, сопровождающимся образованием воды, см. р-ции (34) – (38) в главе 3.1.4). Это можно предполагать, учитывая, что окисление спиртов на палладиевых электродах протекает в интервале потенциалов $-0,6 \div 0,0 \text{ V}$, т.е. в области посадки кислорода в щелочном растворе.

Наибольший интерес представляют процессы окисления этанола в щелочной среде, т.к. каталитическая активность палладия по отношению к этой реакции намного превосходит таковую для процессов окисления метанола (см. ранее рис. 72 и 73 в главе 3.3.4). В связи с этим, далее представляется закономерным сравнить истинную каталитическую активность палладиевых электродов ($\text{Pd}(\text{gly})/\text{Ni}$ и $\text{Pd}(\text{NH}_3)/\text{Ni}$) с

близким содержанием палладия в каталитическом слое (175 и 179 мкг/см²), но разными диаметрами и истинной площадью (см. данные табл. 9) по отношению к реакции окисления этанола и сопоставить полученные результаты с данными для чистого палладиевого электрода (*Pd*). Соответствующие результаты (средние для данных электродов) приведены на рис. 87.

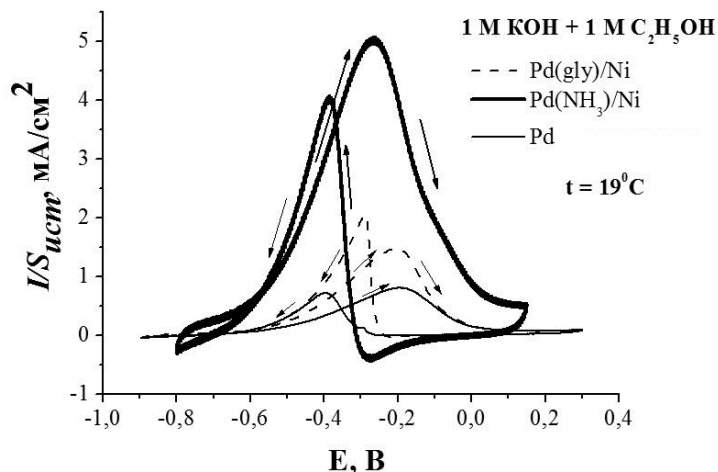


Рисунок 87. ЦВА кривые окисления этанола на палладиевых электродах с различной подложкой и без нее. Кривые получены при скорости развертки потенциала 0,05 В/с и температуре 19⁰С.

Установлено, что истинная каталитическая активность для электродов, полученных из смешанных глицинатно-хлоридных комплексов палладия(II) ниже, чем в случае палладиевых слоев, полученных из аммиачных комплексов палладия(II). При этом *Pd(NH₃)/Ni* электроды показывают активность, превышающую таковую для чистого палладиевого электрода в несколько раз.

Полученные результаты можно дополнить сопоставлением данных с палладием на углеродных подложках. При этом подложки *Ni-Cu* и *CNT* мы не будем рассматривать, поскольку, как было установлено ранее (см. рис. 74 главы 3.3.4 и рис. 37 в главе 3.1.3), они существенно уступают по своим каталитическим свойствам пористым никелевым (*Ni*) и подложкам *Vulcan*. На рис. 88 приведены участки вольтамперных кривых, полученные при скорости развертки потенциала в прямом (анодном) направлении. Для сравнения были выбраны стабильные циклы для каждого электрода (погрешность не более 10%).

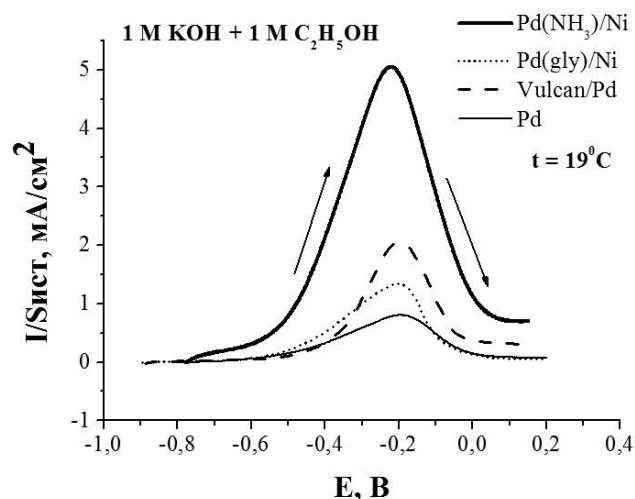


Рисунок 88. ЦВА кривые окисления этанола, полученные, для различных электродов при скорости развертки потенциала 0,05 В/с и температуре 19° С.

Из данного рисунка видно, что истинная каталитическая активность выше на палладиевом катализаторе с никелевой подложкой ($Pd(NH_3)/Ni$), чем на чистом палладии и палладии с углеродной подложкой в реакциях окисления этанола в щелочной среде. Использование палладия в качестве мелкодисперсного катализатора, а не сплошного электрода, вне зависимости от используемой подложки обладает рядом преимуществ, а именно, сокращается расход самого палладия, что представляет коммерческую выгоду. Также важно, что истинная каталитическая активность на палладии с никелевой подложкой оказывается выше, чем на чистом палладии. Следовательно, выбранный нами способ, электрохимического осаждения палладия из растворов его комплексов, действительно удобен для получения активных каталитических слоев палладия при небольших его нагрузках (порядка мкг). По результатам исследований выявлено, что наиболее удачной и активной подложкой является именно пористый никель, а не сплав $Ni-Cu$. В дополнение к вышесказанному необходимо отметить, что каталитическая активность палладиевых слоев на пористой никелевой подложке сохраняется при периодической работе с ними и хранении на воздухе, по крайней мере, в течение восьми месяцев. При этом электрохимическая очистка палладиевого катализатора в растворе 1 М КОН за счет циклирования потенциала от потенциалов выделения водорода до потенциалов выделения кислорода возвращает каталитическую активность электрода, даже после ее полной потери в ходе исследований в растворах спиртов. Это говорит о том, что в ходе эксплуатации палладиевых каталитических слоев на пористой никелевой подложке не наблюдается

агломерации частиц палладия и их осыпания, как в случае палладиевых катализаторов, нанесенных на углеродные подложки (см. раздел 3.1.3). Именно это последнее обстоятельство, наряду с механической прочностью никелевых подложек определяют несомненные преимущества их использования для осаждения палладия по сравнению с углеродными подложками.

На каталитическую активность, как уже отмечалось выше, оказывают влияние материал подложки и состав электролитов, используемых для электроосаждения палладия. Установленный факт влияния подложек и раствора для осаждения Pd остается не до конца ясным. Природа влияния этих факторов на каталитическую активность палладия требует дальнейших исследований.

Заключение

1. В работе установлено, что электрохимический способ нанесения контролируемых количеств металлического палладия из растворов комплексов палладия(II) на электропроводящие подложки является удобным для получения его каталитических слоев.
2. Проведено определение размера и истинной площади поверхности осадков палладия на основании метода кривых заряжения. Правомерность проведения таких оценок размера частиц палладия подтверждена данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).
3. Палладиевые каталитические слои, полученные на разных углеродных подложках, показали каталитическую активность в реакции восстановления кислорода в кислой и щелочной средах, сравнимую с активностью коммерческого платинового катализатора *E-TEK*.
4. На основании проведенных исследований был сделан вывод о том, что оптимальной подложкой для получения активного каталитического слоя, содержащего палладий, в реакциях восстановления кислорода и окисления спиртов является пористый никель (*Ni*). Такая подложка способна повысить каталитическую активность палладия, в отличие от *Ni-Cu* и углеродных подложек. К тому же *Ni* подложка обладает хорошей механической прочностью, в отличие от углеродных подложек *Vulcan* и *CNT*, на которых наблюдается агрегация частиц палладия в ходе эксплуатации.
5. Благодаря использованию данных по кривым заряжения установлена истинная каталитическая активность палладиевых катализаторов на различных подложках в реакциях окисления спиртов. Для палладиевых слоев на пористых никелевых подложках, полученных электровосстановлением аммиачных комплексов палладия(II), истинная каталитическая активность в реакциях окисления спиртов выше по сравнению с таковой для случая палладиевых катализаторов, полученных из смешанных хлоридно-глицинатных комплексов палладия(II), и превышает активность чистого палладиевого электрода.

6. Из найденных результатов следует, что каталитические слои, полученные электрохимическим осаждением палладия на пористую никелевую подложку из растворов, содержащих аммиачные комплексы палладия(II) – $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, могут представлять наибольший интерес при создании катализаторов для окисления этанола в щелочной среде.

Список литературы

1. Багоцкий В.С., Осетрова Н.В., Скундин А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. 2003. Т. 39 (9). С. 1027-1045.
2. Ralph T.R., Hards G.A., Keating J.E., Campbell S.A., Wilkinson D.P., Davis H. et al. *Lowcost electrodes for proton exchange membrane fuel cells* // J. Electrochem Sci. 1997. V. 144. P. 3845-3857.
3. Lee H.I., Lee C.H., Oh T.Y., Choi S.G., Park I.W., Baek K.K. *Development of 1 kW class polymer electrolyte membrane fuel cell power generation system* // J. Power Sources. 2002. V. 107. P. 110-119.
4. Susai T., Kawakami A., Hamada A., Miyake Y., Azegami Y. *Development of a 1 kW polymer electrolyte fuel cell power source* // J. Power Sources. 2001. V. 92. P. 131-138.
5. Wu G., Chen Y.-Sh., Xu B.-Q. *Remarkable support effect of SWNTs in Pt catalyst for methanol electrooxidation* // Electrochem. Comm. 2005. V. 7. P. 1237-1243.
6. Frackowiak E., Lota G., Cacciaguerra T., Beguin F. *Carbon nanotubes with Pt–Ru catalyst for methanol fuel cell* // Electrochem. Comm. 2006. V. 8. P. 129-132
7. Tsai M.-C., Yeh T.-K., Tsai C.-H. *An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum–ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation* // Electrochem. Comm. 2006. V. 8. P. 1445-1452
8. Wang H.J., Yu H., Peng F., Lv P. *Methanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt/sulfonated-carbon nanotubes catalysts* // Electrochem. Comm. 2006. V. 8. P. 499-504.
9. Guo D.-J., Li H.-L. *Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified single-walled carbon nanotubes* // J. Power Sources. 2006. V. 160. P. 44-49
10. Chen C.-C., Chen C.-F., Chen C.-M., Chuang F.-T. *Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications* // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 159-163.

11. Prabhuram J., Zhao T.S., Liang Z.X., Chen R. *A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC* // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 2649-2656.
12. Тусеева Е.К., Майорова Н.А., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Вольфкович Ю. М., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Гринберг В.А., Хазова О.А. *Углеродные нанотрубки как носитель для Pt и Pt-Ru-катализаторов в реакциях, протекающих в топливных элементах* // *Электрохимия*. 2008. Т. 44 (8). С. 955-964.
13. Alexeyeva N., Laaksonen T., Kontturi K. et al. *Oxygen reduction on gold nanoparticle/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrodes in acid solution* // *Electrochem. Comm.* 2006. V. 8. P. 1475-1480.
14. Wang X., Li W., Chen Z. et al. *Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell* // *J. Power Sources*. 2006. V. 158. P. 154-159.
15. Shao Y., Yin G., Wang J. et al. *Multi-walled carbon nanotubes based Pt electrodes prepared with in situ ion exchange method for oxygen reduction* // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. P. 47-53.
16. Григорьев С.А., Лютикова Е.А., Притуленко Е.Г., Самсонов Д.П., Фатеев В.Н. *Разработка и исследования наноструктурных анодных электрокатализаторов на основе палладия для водородных топливных элементов с твердым полимерным электролитом* // *Электрохимия*. 2006. Т. 42 (11). С. 1393-1396.
17. Wang H.J., Yu H., Peng F., Lv P. *Methanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt/sulfonated-carbon nanotubes catalysts* // *Electrochem. Comm.* 2006. V. 8. P. 499-504.
18. Kim S., Park S.-J. *Effect of acid/base treatment to carbon blacks on preparation of carbon-supported platinum nanoclusters* // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 52. P. 3013-3021.
19. Marozzi C.A., Chialvo A.C. *Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes* // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 2111-2120.
20. Changwei Xu, Yonghong Hu, Jianhua Rong, San Ping Jiang, Yingliang Liu *Ni hollow spheres as catalysts for methanol and ethanol electrooxidation* // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2009-2012.

21. Chang J-K., Hsu S-H., Sun I-W., and Tsai W-T. *Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys* // J. Phys. Chem. 2008. V. 112. P. 1371-1376.
22. Jun-Sheng Zheng, Xin-Sheng Zhang, Ping Li, Jun Zhu, Xing-Gui Zhou, Wei-Kang Yuan *Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst* // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 895-900.
23. Dianxue Cao, Limoi Sun, Guiling Wang, Yanzhuo Lv, Milin Zhang *Kinetics of hydrogen peroxide electroreduction on Pd nanoparticles in acidic medium* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2008. V. 621. P. 31-37.
24. Mukerjee S., Srinivasan S. *Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells* // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 357. P. 201.
25. Mukerjee S., Srinivasan S., Soriaga M.P., Mcbreen J. *Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction* // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142 P. 1409-1422.
26. Toda T., Igarashi H., Uchida H., Watanabe M. *Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, Co* // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146(10). 4185 P. 3750-3756.
27. Paulus U.A., Wokaun A., Scherer G.G., Schmidt T.J., Stamenkovic V., Radmilovic V., Markovic N.M., Ross P.N. *Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt-Ni and Pt-Co Alloy Catalysts* // J. Phys. Chem. 2002. V. 106. P. 4181-4191.
28. Yanhui Xu, Xiangqin, Lin. *Facile fabrication and electrocatalytic activity of Pt_{0.9}Pd_{0.1} alloy film catalysts* // J. Power Sources. 2007. V. 170. P. 13-19.
29. Ramos-Sa´nchez G., Yee-Madeira H., Solorza-Feria O. *PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media* // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 3596-3600.
30. Lei Zhang, Kunchan Lee, Jiujun Zhang *Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd–Co alloy electrocatalysts* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 7964-7971.
31. Tarasevich M.R., Zhutaeva G.V., Bogdanoskaya V.A., Radina M.V., Ehrenburg M.R., Chalykh A.E. *Oxygen kinetics and mechanism at electrocatalysts on the base of palladium–iron system* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 5108-5118.

32. Lifeng Cheng, Zhonghua Zhang, Wenxin Niu, Guobao Xu, Liande Zhu *Carbon-supported Pd nanocatalyst modified by non-metal phosphorus for the oxygen reduction reaction* // J. Power Sources. 2008. V. 182. P. 91-94.
33. Fouda-Onana F., Bah S., Savadogo O. *Palladium–copper alloys as catalysts for the oxygen reduction reaction in an acidic media I: Correlation between the ORR kinetic parameters and intrinsic physical properties of the alloys* // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2009. V. 636. P. 1-9.
34. Divisek J., Fuhrmann J., Gärtner K., Jung R. *Performance modeling of a Direct Methanol Fuel Cell* // Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A811-A825.
35. Cataldi T. R. I., Desimoni E., Ricciardi G., Lelj F. *Study of the nickel-based chemically modified electrode obtained by electrochemical deposition of an Ni^{II}-tetramethyl-dibenzo-tetraaza [14] annulene complex. Redox catalysis of carbohydrates in alkaline solutions. II* // Electroanalysis. 1995. V. 7. Is. 5 P. 435-441.
36. Fleischmann M., Korinec K., Pletcher D. *The Oxidation of Organic Compounds at a Nickel Anode in Alkaline Solution* // J. Electroanal. Chem. 1971. V. 31. P. 39.
37. Juanying Liu, Jianyu Cao, Qinghong Huang, Xiaowei Li , Zhiqing Zou, Hui Yang *Methanol oxidation on carbon-supported Pt–Ru–Ni ternary nanoparticle electrocatalysts* // J. Power Sources. 2008. V. 175. P. 159-165.
38. Zhen-Bo Wang, Ge-Ping Yin, Yu-Yan Shao, Bo-Qian Yang, Peng-Fei Shi, Peter-Xian Feng *Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell* // J. Power Sources. 2007. V. 165. P. 9-15.
39. Jianping Li, Jianqing Ye, Changwei Xu, San Ping Jiang, Yexiang Tong *Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium* // J. Power Sources. 2008. V. 177. P. 67-70.
40. Changwei Xu, Zhiquan Tian , Peikang Shen, San Ping Jiang *Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 2610-2618.
41. Jintao Zhang, Minghu Huang, Houyi Ma, Fang Tian, Wei Pan, Shenhao Chen *High catalytic activity of nanostructured Pd thin films electrochemically deposited on polycrystalline Pt and Au substrates towards electro-oxidation of methanol* // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 1298-1304.

42. Losada J., del Peso I., Beyer L. *Redox and electrocatalytic properties of electrodes modified by films of polypyrrole nickel(II) Schiff-base complexes* // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 447. P. 147-154.
43. Vértes G., Horány G. *Some problems of the kinetics of the oxidation of organic compounds at oxide-covered nickel electrodes* // J. Electroanal. Chem. 1974. V. 52. P. 47-53
44. Robertson P. M. *On the Oxidation of Alcohols and Amines at Nickel Oxide Electrodes: Mechanistic Aspect* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 111. P. 97-104.
45. Taraszewska J., Rostonek G. *Electrocatalytic oxidation of methanol on a glassy carbon electrode modified by nickel hydroxide formed by ex situ chemical precipitation* // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 364. P. 209-213.
46. Cizewski A. *Catalytic Oxidation of Methanol on a Glassy Carbon Electrode Electrochemically Modified by a Conductive Ni-Curcumin Film* // Electroanalysis. 1995. V. 7. P. 1132-1135.
47. Schebler - Guzam R.-S., Vielche J. R., Arvia A. *Electro-Catalytic Oxidation of Methanol on a Ni-Cu alloy in Alkaline Medium* // Corros. Sci. 1978. V. 18. P. 441-449.
48. Golikand A.N., Shahrokhian S., Asgari M., Maragheh M.G., Irannejad L., Khanchi A. *Electrocatalytic oxidation of methanol on a nickel electrode modified by nickel dimethylglyoxime complex in alkaline medium* // J. Power Sources. 2005. V. 144. P. 21-27.
49. Golikand A.N., Asgari M., Maragheh M.G., Shahrokhian S. *Methanol electrooxidation on a nickel electrode modified by nickel-dimethylglyoxime complex formed by electrochemical synthesis* // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 588 P. 155-160
50. Ciszewski A., Milczarek G. *Glassy carbon electrode modified by conductive, polymeric nickel(II) porphyrin complex as a 3D homogeneous catalytic system for methanol oxidation in basic media* // J. Electroanal. Chem. 1997. V. 426. P. 125-130.
51. Shobha T., Aravinda C.L., Devi L.G., Mayanna S.M. *Preparation and characterization of oxides of Ni-Cu: anode material for methanol oxidative fuel cells* // J. Solid State Electrochem. 2003. V. 7. P. 451-455.
52. Liu M., Peng R., Dong D., Gao J., Liu X., Meng G. *Direct liquid methanol-fueled solid oxide fuel cell* // J. Power Sources. 2008. V. 185. P. 188-192.

53. Spinner N., Mustain W.E. *Effect of nickel oxide synthesis conditions on its physical properties and electrocatalytic oxidation of methanol* // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 5656-5666.
54. Li H., Liu S., Huang C., Zhou Z., Li Y., Fang D. *Characterization and supercapacitor application of coin-like β -nickel hydroxide nanoplates* // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 58. P. 89-94.
55. Albu C., Deconinck D., Hotoiu L., Deconinck J., Topa V. *Steady-state analysis of the nickel oxide in neutral and weakly alkaline solutions* // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 89. P. 114-121.
56. Ojani R., Raoof J-B., Zavvarmahalleh S.R.H. *Electrocatalytic oxidation of methanol on carbon paste electrode modified by nickel ions dispersed into poly(1,5-diaminonaphthalene) films* // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 2402-2407.
57. Vilchez F., Gutierrez-Granados S., Ordaz A.A., Galicia L., Herrasti P. *Preparation and characterization of Ni-cyclam-modified spani electrodes for electrocatalysis of methanol oxidation* // *J. Electroanal. Chem*. 2008. V. 614. P. 8-14.
58. Golikand A.N., Raoof J., Baghayeri M., Asgari M., Irannejad L. *Nickel electrode modified by N,N-bis(salicylidene)phenylenediamine (salophen) as a catalyst for methanol oxidation in alkaline medium* // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2009. V. 2 (45). P. 192-198.
59. Jafarian M., Haghighatbin M.A., Gabal F., Mahjani M.G., Rayati S. *A comparative investigation of the electrocatalytic oxidation of methanol on poly-NiTCPP and poly-TCPP/Ni modified glassy carbon electrodes* // *J. Electroanal. Chem*. 2011. V. 663. P. 14-23.
60. Karichev R.Z., Tarasevich M.R., Efremov B.N., Bogdanovskaya V.A., Kapustin A.V. *Structural characteristics of the Raney Nickel promoted by a Platinum-Ruthenium Mixture and its electrocatalytic activity in the methanol oxidation reaction in alkaline media* // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2005. V. 12 (41). P. 1265-1273.
61. Aal A.A., Hassan H.B., Rahim M.A.A. *Nanostructured Ni-P-TiO₂ composite coatings for electrocatalytic oxidation of small organic molecules* // *J. Electroanal. Chem*. 2008. V. 619-620. P. 17-25.
62. Danaee I., Jafarian M., Mirzapoor A., Gobal F., M.G. *Electrooxidation of methanol on NiMn alloy modified graphite electrode* // *Electrochim. Acta*. 2010. V. 55. P. 2093-2100.

63. Wang Y., Zhang D., Peng W., Liu L., Li M. *Electrocatalytic oxidation of methanol at Ni-Al layered double hydroxide film modified electrode in alkaline medium* // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 5754-5758.
64. Doner A., Telli E., Kardas G. *Electrocatalysis of Ni-promoted Cd coated graphite toward methanol oxidation in alkaline medium* // *J. Power Sources*. 2012. V. 205. P. 71-79.
65. Asgari M., Maragheh M.G., Davarkhah R., Lohrasbi E. *Electrocatalytic oxidation of methanol on the nickel-cobalt modified glassy carbon electrode in alkaline medium* // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 59. P. 284-289.
66. Azizi S.N., Ghasemi S., Chiani E. *Nickel/mesoporous silica (SBA-15) modified electrode: An effective porous material for electrooxidation of methanol* // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 88. P. 463-472.
67. Liang Z.X., Zhao T.S., Xu J.B., Zhu L.D. *Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media* // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. P. 2203-2208.
68. Tsiakaras P.E. *PtM/C (M = Sn, Ru, Pd, W) based anode direct ethanol-PEMFCs: Structural characteristics and cell performance* // *J. Power Sources*. 2007. V. 171. P. 107-112.
69. Hai Tao Zheng, Yongliang Li, Shuixia Chen, Pei Kang Shen *Effect of support on the activity of Pd electrocatalyst for ethanol oxidation* // *J. Power Sources*. 2006. V. 163. P. 371-375.
70. Feng Ping Hu, Zhenyou Wang, Yongliang Li, Changming Li, Xin Zhang, Pei Kang Shen *Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultrahigh surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells* // *J. Power Sources*. 2008. V. 177. P. 61-66.
71. Jianping Liu, Jianging Ye, Changwei Xu, San Sing Jiang, Yexian Tong *Kinetics of ethanol electrooxidation at Pd electrodeposited on Ti* // *Electrochem. Comm.* 2007. V. 9. P. 2334-2339.
72. Hu F.P., Chen C.L., Wang Z.Y., Wei G.Y., Shen P.K. *Mechanistic study of ethanol oxidation on Pd-NiO/C electrocatalyst* // *Electrochim. Acta*. 2006. V. 52. P. 1087-1091.
73. Xu C.W., Shen P.K., Liu Y.L. *Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide* // *J. Power Sources*. 2007. V. 164. P. 527-531.
74. Shen P.K., Xu C.W. *Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts* // *Electrochem. Comm.* 2006. V. 8. P. 184-188.
75. Rahim M.A.A., Hameed R.M.A., Khalil M.W. *Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium* // *J. Power Sources*. 2004. V. 134. P. 160-169.

76. Gobal F., Valadbeigi Y., Kasmaee L.M. *On the significance of hydroxide ion in the electro-oxidation of methanol on Ni* // J. Electroanal. Chem. 2011. V. 650. P. 219-225.
77. Yi Ling Lo, Bing Joe Hwang *Kinetics of Ethanol oxidation on electroless Ni-P/SnO₂/Ti electrodes in KOH solutions* // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. P. 445-450.
78. Jin G-P., Ding Y-F., Zheng P-P. *Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional MWCNT surfaces for ethanol oxidation* // J. Power Sources. 2007. V. 166. P. 80-86.
79. Joyeeta Bagchi, Swapan Kumar Bhattacharya *The effect of composition of Ni-supported Pt-Ru binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells* // J. Power Sources. 2007. V. 163. P. 661-670.
80. Estevam V. Spinacé, Marcelo Linardi, Almir Oliveira Neto *Co-catalytic effect of nickel in the electro-oxidation of ethanol on binary Pt-Sn electrocatalysts* // Electrochem. Comm. 2005. V. 7. P. 365-369.
81. Esteban Ribadeneira, Bibian A. Hoyos *Evaluation of Pt-Ru-Ni and Pt-Sn-Ni catalysts as anodes in direct ethanol fuel cells* // J. Power Sources. 2008. V. 180. P. 238-242.
82. Changwei Xu, Zhiquan Tian, Peikang Shen, San Ping Jiang *Oxide (CeO₂, NiO, Co₃O₄ and Mn₃O₄)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media* // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 2610-2618.
83. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа / пер.д.хим.н. Б.Я.Каплана* // Мир: Москва. 1974. «Полярография, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, метод вращающегося диска.
84. Vorotyntsev M.A., Daikhin L.I., Levi M.D. *Isotherms of Electrochemical Doping and Cyclic Voltammograms of Electroactive Polymer-Films* // J. Electroanalytical Chemistry. 1992. V. 332. P. 213-235.
85. Laviron E. *Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry* // J. of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1974. V. 52(3). P. 355-393.
86. Anishchenko D.V., Levin O.V., Malev V.V. *Quasi-equilibrium voltammetric curves of polaron-conducting polymer films* // Electrochim. Acta. 2016. V. 188. P. 480-489.
87. Laviron E. *Electroanalytical Chemistry* / Ed. A.J.Bard N.Y.:Marcel Dekker 1982. V. 12. P. 53.
88. Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М. *Полимер-модифицированные электроды. Монография. – СПб.: Нестор-История. 2012. – 344с.*

89. Цвентарный Е.Г., Кравцов В.И. *Кинетика и механизм электровосстановления аммиачных комплексов палладия (II) на палладиевом электроде* // Электрохимия. 1999. Т. 35(5). С. 603-610.
90. Schmidt T.J., Gasteiger H.A., Stab G.D., Urban P.M., Kolb D.M., Behm R.J. *Characterization of High-Surface-Area Electrocatalysts Using a Rotating Disk Electrode Configuratoin* // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 45. P. 2354-2358.
91. Watanabe M., Igarashi H., Yosioka K. *An Experimental Prediction of the Preparation Condition of Nafion-Coated Catalyst Layers for PEFCs* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 329.
92. Никифорова Т.Г., Кравцов В.И. XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург. 2009. С. 332.
93. Nikiforova T.G., Kravtsov V.I., Kozelkova M.E. *Electroreduction kinetics and mechanism of palladium(II) glycinate chloride complexes on rotating palladium disk electrode* // Elektrokhimiya. 2010. V. 46(11). P. 1299-1306.
94. Rand D.A.J., Wood R. *The Nature of Adsorbed Oxygen on Rhodium, Palladium and Gold Electrodes* // J. of Electroanalytical Chemistry. 1971. V. 31. P. 29-38.
95. Кравцов В.И., Никифорова Т.Г. *Кинетика и механизм электровосстановления глицинатных комплексов палладия(II) на палладиевом электроде* // Электрохимия. 1998. Т. 34(3). С. 313-322.
96. Русанова М.Ю., Цирлина Г.А., Петрий О.А., Сафонова Т.Я., Васильев С.Ю. *Электролитические осадки палладия: зависимость структуры и сорбционных свойств от потенциала осаждения* // Электрохимия. 2000. Т. 36(5). С. 517-525.
97. Mikhaylova A.A., Khazova O.A., Bagotzky V.S. *Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited onto glassy carbon and into Nafion® films* // J. of Electroanalytical Chemistry. 2000. V. 480. P. 225-232.
98. *Handbook of Chemistry and Physics*, Thirty-Seven Edition. 1955.
99. Gloaguen F., Andolfatto F., Durand R., Ozil P. *Kinetic study of electrochemical reactions at catalyst-recast ionomer interfaces from thin active layer modeling* // J. Appl. Electrtochem. 1994. V. 24. P. 863-869.
100. Майорова Н.А., Михайлова А.А., Хазова О.А., Гринберг В.А. *Использование тонкопленочного вращающегося дискового электрода для сравнения активности*

различных катализаторов в реакции окисления водорода // Электрохимия. 2006. Т. 42(4). С. 382-389.

101. Nikiforova T.G., Kabeneva Yu. V., Runova O.A. *Carbon-supported palladium catalysts for fuel cells* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83(6). P. 1001-1009.

102. Salvador-Pascual J.J., Cital'an-Cigarroa S., Solorza-Feria O. *Kinetics of oxygen reduction reaction on nanosized Pd electrocatalyst in acid media* // J. Power Sources. 2007. V. 172. P. 229-234.

103. Marko Kullapere , Gea Jurmann , Toomas T. Tenno , Jerzy J. Paprotny , Fakhradin Mirkhalaf , Kaido Tammeveski *Oxygen electroreduction on chemically modified glassy carbon electrodes in alkaline solution* // J. of Electroanalytical Chemistry. 2007. V. 599. P. 183-193.

104. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия* // М.: Химия, 2001.

105. Freitas R.G., Santos M.C., Oliveira R.T.S. *Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method* // J. Power Sources. 2006. V. 158. P. 164-168.

106. Jiang L., Zang H., Sun G., Xin Q. *Influence of Preparation Method on the Performance of PtSn/C Anode Electrocatalyst for Direct Ethanol Fuel Cells* // Chin. J. Catal. 2006. V. 27(1). P. 15-19.

107. Xu C., Cheng L., Shen P., Liu Y. *Methanol and ethanol electrooxidation on Pt and Pd supported on carbon microspheres in alkaline media* // Electrochem. Comm. 2007. V. 9. P. 997-1001.

108. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. N.Y: J. Wiley&Sons. 1980. P. 718.

109. Никифорова Т.Г., Степанова А.А., Дацкевич О.А., Малев В.В. *Пористые никелевые осадки в реакции окисления спиртов в щелочной среде* // Журнал Прикладной Химии. 2013. Т. 86. № 11. С. 1763-1990.

110. El-Shafei A.A. *Electrocatalytic oxidation of methanol at a nickel hydroxide:glassy carbon modified electrode in alkaline medium.* // J. of Electroanalytical Chemistry. 1999. V. 471. P. 89-95.

111. Motheo A.J., Machado S.A.S., Rabelo F.J.B. and Santos Jr. J.R. *Electrochemical study of ethanol oxidation on nickel in alkaline medium.* // J. Braz. Chem. Soc. 1994. Vol. 5, No. 3. P. 161-165.
112. Hassan H. B., Abdel Hamid Z., Rabab El-Sherif M. *Electrooxidation of methanol and ethanol on carbon electrodeposited Ni-MgO nanocomposite.* // Chinese Journal of Catalysis. 2016. V. 37. P. 616–627.
113. Nasser Barakat A.M., Hajer Moustafa M., Nassar M.M., Mohammad Ali Abdelkareem, Mahmoud M.S., Abdulhakim Almajid A., Khalil Abdelrazek Khalil. *Distinct influence for carbon nano-morphology on the activity and optimum metal loading of Ni/C composite used for ethanol oxidation.* // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 143-155.
114. Kondratiev V.V., Tikhomirova A.V., Malev V.V. *Study of charge transport processes in Prussian-blue film modified electrodes.* // Electrochim. Acta. 1999. V. 45. P. 751-759.
115. Levin O., Kondratiev V., Malev V. *Charge transfer processes at poly-o-phenylenediamine and poly-o-aminophenol films* // J. Electrochim. Acta 2005. V. 50. No. 7-8. P.1573-1585.
116. Mathias M.F., Haas O. *An Alternating-Current Impedance Model Including Migration and Redox-Site Interactions at Polymer-Modified Electrodes* // J. of Physical Chem. 1992. V. 96 (7). P. 3174-3182.
117. Anishchenko D.V., Levin O.V., Malev V.V. *Double Layer Effects in Cyclic Voltammetric Curves at Non-Equilibrium Injection of Charge Carriers into Redox Polymer Films.* 6th Baltic Electrochemistry Conference: Electrochemistry of Functional Interfaces and Materials. 2016.
118. Fleischmann M., Korinec K., Pletcher D. *The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amines and Alcohols at Oxide-covered Nickel, Silver, Copper, and Cobalt Electrodes* // J. Chem. Soc., Perkins II, 1972. P. 1396-1402.
119. Robertson P.M. *On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: mechanistic aspects* // J. Electroanal. Chem. 1980. V. 111. P. 97.
120. Malev V.V., Levin O.V. *Electrical currents resulting from reduction/oxidation processes of tested particles on electrodes modified with metal-containing polymer films.* // J. Electrochim. Acta 2011. V. 56. P. 3586-3596.

121. Chu-Nan Cao. *On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state-II. Two state variables besides electrode potential.* // J. Electrochim. Acta 1990. V. 35 (5). P.837-884.
122. Chu-Nan Cao. *On the impedance plane displays for irreversible electrode reactions based on the stability conditions of the steady-state-I. One state variables besides electrode potential.* // J. Electrochim. Acta 1990. V. 35 (5). P. 831-836.